Prof. C. Oppenheimer

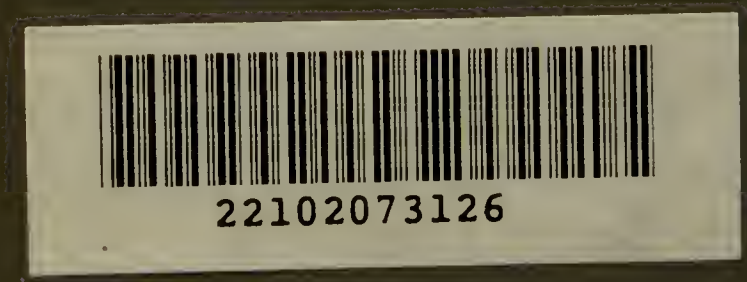
Grundriss

der

anorganischen Chemie

8. Auflage

Leipzig
Verlag von Georg Thieme.


22102073126

Med
K1424

Trenton Hall

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Grundriss der Organischen Chemie

von

Prof. Dr. phil. et med. **C. Oppenheimer**, Berlin.

Achte Auflage.

Gebunden M. 2.80.

Das schnelle Erscheinen der Auflagen von Oppenheimers Leitfaden zeugt wieder von den Vorzügen und der günstigen Aufnahme des Büchleins. Dem Charakter in erster Linie als Repetitorium entsprechend, ist der prägnante Inhalt bis auf die neueste Zeit sorgfältig ergänzt; das wird dazu beitragen, dem Leitfaden namentlich in den Kreisen der Medizinstudierenden neue Freunde zu erwerben.

(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Grundriss der Biochemie.

Für Ärzte und Studierende

von

Prof. Dr. phil. et med. **C. Oppenheimer**, Berlin.

Gebunden M. 9.—.

Dem Verfasser ist mit der Schaffung dieses Buches ein glücklicher Wurf gelungen. Schon die Überlegung, die ihn bei der Auswahl des Stoffes geleitet hat, nämlich nur das Wichtigste, dies aber ausführlich zu bringen, ist gutzuheißen und erhebt das Buch weit über die vielfach vorhandenen kleinen Einführungen in die Biochemie. **(Prager mediz. Wochenschrift.)**

Grundriß

der

anorganischen Chemie

von

Prof. Carl Oppenheimer
Dr. phil. et med. in Berlin

Achte Auflage

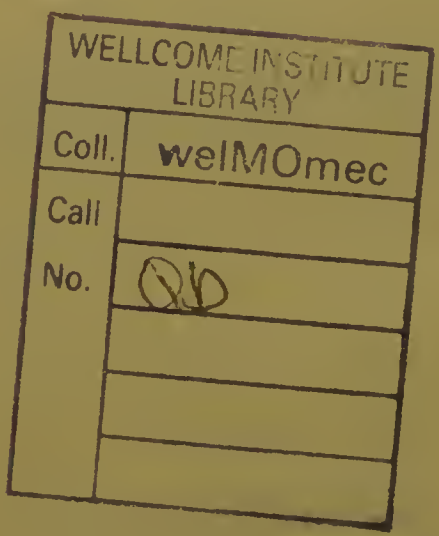
Leipzig 1914
Verlag von Georg Thieme

QS4.0E

15565

7017327.

Copyright 1912 by Georg Thieme, Leipzig, Germany.



Druck von C. Grumbach in Leipzig.

Vorwort zur ersten Auflage.

Die Prinzipien, die ich in meinem „Grundriß der organischen Chemie“ durchzuführen versucht habe, haben mir auch in diesem Büchlein als Leitfaden gedient. Auch hier ist der Hauptwert darauf gelegt, die Grundgesetze in breiter Form darzulegen, um ein möglichst eingehendes Verständnis vor Aufnahme der speziellen Tatsachen zu erzielen.

Demgemäß ist also der „allgemeine Teil“, der die Grundlagen unserer Wissenschaft behandelt, auch in diesem Büchlein relativ umfangreich.

Der „spezielle Teil“ ist im wesentlichen auf der Grundlage des „periodischen Systems“ der Elemente aufgebaut. Die Auswahl wurde mit besonderer Rücksicht auf die Wichtigkeit der Stoffe für die Praxis, sei es in der Industrie oder als Heilmittel, getroffen. Daneben ist indessen auch der wissenschaftlichen Bedeutung der Stoffe ihr Recht geworden. So, hoffe ich, wird das Büchlein nicht nur für Mediziner, sondern auch für Pharmazeuten, Agronomen, Architekten, Ingenieure, kurz für alle, die Chemie als Nebenfach treiben, sowie für den Schulunterricht geeignet sein.

Berlin, Dezember 1896.

Der Verfasser.

Vorwort zur achten Auflage.

Die vorliegende achte Auflage der anorganischen Chemie unterscheidet sich in einem Punkte sehr wesentlich von ihren Vorgängern. Ich habe nämlich den Allgemeinen Teil, die Einführung in die Grundgesetze der Chemie, einer durchgreifenden Ergänzung und Er-

neuerung unterzogen. Bei der außerordentlichen und immer steigenden Bedeutung, welche die Erkenntnis der Grundgesetze der Energieumwandlungen auch für den Anhänger biologischer Wissenschaften gewinnt, schien es mir wichtig, gerade den jungen Anfänger auf dem Gebiete der Chemie mit diesen Hauptgrundgesetzen vertraut zu machen, um sein biologisches Denken gleich nach dieser Richtung hinzulenken, und es auf eine exaktere Grundlage zu stellen, als dies bisher meist der Fall war. Ich möchte mich ausdrücklich dagegen verwahren, als hätte ich in dieser Einführung einen Grundriß der physikalischen Chemie schreiben wollen. Dafür ist diese kurze Einleitung viel zu lückenhaft und unsystematisch, und es fehlen an sich sehr wichtige Dinge, die ich aber für den Biologen als erst in zweiter Linie in Betrach kommend erachtet habe. Was ich gegeben habe, sind außer den bereits vorhandenen älteren Teilen über Atome, Moleküle usw. eine elementar gehaltene Darstellung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Energielehre, ferner ein kurzes Eingehen auf die Begriffe der Affinität, auf das Massenwirkungsgesetz, die elektrolytische Dissoziation, sowie schließlich auf die Umwandlung von chemischer Energie in Wärme und Elektrizität. Ich habe mich an die allgemeinsten Dinge gehalten, und wo es gar nicht anders ging, einige speziellere Ableitungen und Hinweise in Anmerkungen untergebracht. Ein Versuch, diese Dinge ganz elementar und ohne Mathematik darzustellen, muß notgedrungen an der Oberfläche bleiben, und so hoffe ich in den Augen der Fachleute für diesen Versuch Entschuldigung zu finden.

Im speziellen Teil ist wenig Wesentliches geändert worden; nur ein etwas ausführlicheres Kapitel über radioaktive Stoffe, sowie ein Anhang über die wichtigsten Maßeinheiten dazugekommen.

Berlin-Grunewald, März 1914.

Carl Oppenheimer.

Inhalts-Übersicht.

Allgemeiner Teil.

Grundgesetze der Naturvorgänge 1. Energiegesetze 2. II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 3. Begriffsbestimmung der Chemie 13. Analyse und Synthese 15. Chemische Elemente 16. Atomtheorie 17. Volumverhältnisse, Gasgesetze 19. Avogadrosches Gesetz 25. Atomgewicht 27. Molekulargewicht 28. Dulong-Petitsches Gesetz 29. Valenz 32. Strukturformeln 33. Chemische Reaktion 34. Affinität, Massenwirkungsgesetz 34. Katalyse 48. Substitution 49. Oxydation, Reduktion, Salzbildung 49. Elektrolytische Dissoziation 53. Ionenlehre 54. Theorie der Lösungen 61. Osmotischer Druck 62. Thermochemie 64. Wärmetönung 65. Elektrochemie, Photochemie 74. Äußere Eigenschaften der Körper 80. Kristallographie 84. Nomenklatur 87. Klassifikation der Elemente 90. Periodisches System 93.

Spezieller Teil.

A. Nichtmetalle.

Seite

Wasserstoff 94

Halogene 96

Fluor 97. Chlor 98. Brom 99. Jod 100. Fluorwasserstoff 101. Chlorwasserstoff 102. Brom-, Jodwasserstoff 103. Sauerstoffverbindungen der Halogene 103.

Sauerstoff 104

Ozon 106. Wasser 107. Hydroperoxyd 109.

Schwefel 109

Schwefelwasserstoff 111. Sauerstoffverbindungen des Schwefels 111. Oxyde des Schwefels 112. Schwefelsäure 114. Thioschwefelsäure 116.

Selen 117. Tellur 117.

Seite

Elemente der Stickstoff-Gruppe.

Stickstoff 118
Atmosphärische Luft 118. Edelgase 119. Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs 121. Ammoniak 121. Stickoxydul 124. Stickoxyd 124. Stickstoffdioxyd 125. Salpetersäure 125.

Phosphor 127
Phosphor und Wasserstoff 129. Phosphor und Halogene 130. Phosphor und Sauerstoff 130.

Arsen 134

Antimon 136

Vanadin, Niob, Tantal 138

Kohlenstoff 138
Kohlenoxyd 140. Kohlensäure 141. Leuchtgas 142. Verbrennung und Flamme 143.

Silicium 145
Kieselsäuren 146.

Titan, Zirkonium, Cerium, Thorium 148

Übergang zu den Metallen 150
Bor 151.

B. Metalle.

Allgemeines 153

Alkalimetalle.

Lithium 157

Natrium 157
Chlornatrium 158. Natriumcarbonat 159. Soda-Erzeugung 160. Salpeter 161.

Kalium 162
Salpeter 164. Schießpulver 165. Pottasche 165.
Rubidium und Caesium 166.

Ammoniumverbindungen 166

Alkalische Erdmetalle.

Calcium 168
Kalk 168. Zement 169. Calciumsulfat, Gips 170. Glas 171.

Strontium 172

Barium 173

Radium 174

Seite

Metalle der Magnesium-Gruppe.

Beryllium 174
Magnesium 175
Zink 176
Cadmium 177
Quecksilber 177
Calomel, Sublimat 179. Zinnober 180.

Kupfer, Silber, Gold.

Kupfer 181
Silber 184
Silbernitrat 187. Photographie 187.
Gold 189

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium 191
Alaune 193. Porzellan 195.

Seltene Erdmetalle.

Ceriterden 195
Yttererden 196
Zirkonium, Thorium 196

Metalle der Eisengruppe.

Eisen 197
Hochofenprozeß 198. Gußeisen 199. Bessemerprozeß 200. Ferroverbindungen 201. Ferriverbindungen 202.
Nickel 203
Kobalt 204
Mangan 205

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Chrom 207
Molybdän 209
Wolfram 209
Uran 210

Germanium, Zinn, Blei.

Germanium 211
Zinn 211
Blei 213
Wismut 217

Seite

Metalle der Platingruppe.

Ruthenium 219. Osmium 219. Rhodium, Iridium 220. Palladium 221. Platin 221.

Die radioaktiven Elemente 222.

Spektralanalyse 226

Geschichtlicher Rückblick 228.

Anhang: 230

Die wichtigsten Maßeinheiten 230

Elektrische Einheiten 231

Sonstige wichtige Einheiten 232.

Namen-Verzeichnis 233

Sach-Verzeichnis 235

Allgemeiner Teil.

Grundgesetze der Naturvorgänge.

Auf zwei fundamentalen Gesetzen baut sich unsere gesamte moderne Naturwissenschaft auf: dem Gesetze von der **Erhaltung der Materie**[1]) und dem von der **Erhaltung der Energie.**

Das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes oder der Materie sagt aus, daß der Gesamtvorrat des Universums an Materie unveränderlich ist. Von dem vorhandenen Stoffe kann nichts vernichtet, nichts kann ihm hinzugefügt werden. Was uns in unseren Beobachtungen als Neuschaffung, als Vernichtung erscheint, ist nichts als eine Umwandlung, eine Veränderung der Form. Die Substanz des Kristalls, der wächst und sich vergrößert, entsteht nicht, sondern bildet sich nur aus den uns vorher unsichtbaren Partikeln der Flüssigkeit, in der er wächst, zu neuer Form um; die Kerze, die verbrennt, verbrennt nur für unser Auge zu einem Nichts; aus der in ihr enthaltenen Kohle entsteht durch die Verbrennung gasförmiges, nicht ohne weiteres wahrnehmbares Kohlendioxyd. Aber was unser Auge nicht sieht, zeigen uns andere Mittel. Leiten wir die Luft, in der eine Kerze verbrannt ist, in Kalkwasser, so trübt es

[1]) Es sei bemerkt, daß dieser Satz in der gegebenen Fassung als Hypothese anzusehen ist. Experimentell nachweisbar ist nur die Konstanz der Masse. Wenn wir hier trotzdem an der gebräuchlichen Fassung dieses Grundgesetzes festhalten, so geschieht es deswegen, weil wir in diesem Grundriß auf die ungeheuer weittragenden Probleme der Energetik und des Vorhandenseins einer „Materie" unmöglich des Näheren eingehen können.

sich, indem sich das Kohlendioxyd mit dem Calciumhydroxyd verbindet, kohlensaurer Kalk sich abscheidet, und das Gewicht des Gefäßes mit Kalkwasser vermehrt wird. Für die Chemie ist die Gewißheit dieser Unvergänglichkeit der Materie von der allergrößten Bedeutung; nur diese feste Basis, daß bei allen chemischen Reaktionen das Gesamtgewicht sich nicht verändert, erlaubt ihr, die chemischen Prozesse mit der Wage zu untersuchen und damit ihre Ergebnisse auf feste, zahlenmäßig belegbare Fundamente zu stellen.

Nicht minder wichtig ist das zweite Fundamentalgesetz, das wir dem Genie Julius Robert Mayers[1]) und dessen Ausbau wir Joule und Helmholtz verdanken, das Gesetz der Erhaltung der Energie. Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Energie ist also nicht Arbeit; „Arbeit" bezieht sich auf eine Zustandsänderung, die sich über irgendeine Zeit verteilt; „Energie" auf eine Zustandsgröße, die an sich ruhend ist und erst (eventuell durch Ausschaltung von Hemmungen) in Arbeit überführbar ist. Allerdings ist dann die Arbeit zahlenmäßig der Energie gleich und wird auch in demselben Maße gemessen[2]). Der menschliche Muskel, der einen Stein hebt, leistet Arbeit und verleiht dadurch dem Stein Energie, die der geleisteten Arbeit (Gewicht mal Höhe) gleich ist[3]); beim Herniederfallen des Steines um dieselbe

---

[1]) Arztes in Heilbronn, der um 1844 zuerst das Gesetz aufstellte und dafür fast ins Irrenhaus gesperrt worden wäre.

[2]) Natürlich muß man bei verschiedenen Umsetzungen immer die gleiche Maßeinheit nehmen, also die Calorie oder das Mkg. usw. Über diese Einheiten s. Anhang S. 232.

[3]) Jede Energie ist das Produkt zweier Faktoren, eines Quantitätsfaktors und eines Intensitätsfaktors. Am einfachsten ist das bei der Lageenergie zu verstehen. Wenn ich einen Stein hebe, so verleihe ich ihm einen Zuwachs an Energie, der abhängt von dem Gewicht des Steines (Quantität) und von der Höhe des Hubs (Intensität oder Potential von dem Punkt an gerechnet, wo er vorher gelegen hat). Für Wärme sind die Faktoren die Wärmekapazität (Aufnahmefähigkeit) und die Temperatur. Für Elektrizität sind die Faktoren Elek-

Höhe gibt er seine „Energie der Lage“ wieder ab und kann dadurch andere Arbeit leisten, z. B. ein Rad drehen usw. Ebenso ist es in anderen Fällen: der überhitzte Dampf, der die Lokomotive treibt, der elektrische Strom, der das Wort über Tausende von Meilen trägt, das Licht, das auf der photographischen Platte malt, sie alle leisten Arbeit und setzen dabei Energie um. Und dafür gilt das Gesetz: Die Gesamtmenge der Energie ändert sich niemals, nur ihre Erscheinungsform wechselt. Unter den uns bekannten Energieformen: Bewegungsenergie, Energie der Lage, Volumenenergie, Wärme, Licht, Elektrizität, chemische Energie, herrscht ein fortwährender Umtausch, bei dem scheinbar Energiemengen verschwinden; der genauesten Untersuchungen hat es bedurft, nachzuweisen, daß dieses Verschwinden eben nur scheinbar ist. Ein Beispiel möge das erläutern. In der Kohle ist chemische Energie aufgespeichert. Ein Funke setzt die Kohle in Brand: ihre chemische Energie setzt sich in Wärmeenergie um, die nun imstande ist, Wasser in Dampf zu verwandeln und durch dessen Volumenergie eine Dampfmaschine zu treiben, also mechanische Arbeit zu leisten, Bewegungsenergie, lebendige Kraft zu erzeugen. An die Dampfmaschine ist ein Dynamo gekuppelt, der die Bewegungsenergie in elektrische umwandelt, die nun ihrerseits vielleicht Glühlampen speist, also Lichtenergie liefert, oder zur elektrischen Heizung dient, also wieder Wärme

---

trizitätsmenge und elektromotorische Kraft, für chemische Energie Masse und Affinität (S. 34). Bei allen energetischen Betrachtungen darf man nie aus dem Auge verlieren, daß wir stets nur die Abnahme oder Zunahme der Energie eines Systemes messen können. Der Betrag der einem System innewohnenden Gesamtenergie ist uns zahlenmäßig bis auf wenige Fälle durchaus unbekannt. Erst in allerjüngster Zeit beginnen weitausschauende Theorien auch dieser Frage sich allgemeiner zu nähern. Danach sind diese inneren Energiemengen ungeheuer groß im Vergleich zu den gewöhnlich gemessenen Änderungen.

produziert, oder Metalle aus ihren Salzen ausscheidet, also wieder chemische Energie erzeugt, oder Wasser in ein höher gelegenes Reservoir pumpt und ihm dadurch Energie der Lage verleiht, die wiederum in Arbeit umzusetzen ist. Bei allen diesen zahlreichen Umwandlungen **bleibt die Energiemenge konstant.** Dies ist der erste Hauptsatz der Energielehre. Dieser ist freilich nicht ohne weiteres ersichtlich: denn in der Praxis ist niemals der Gewinn an irgendeiner Energieform, also die geleistete Arbeit im weitesten Sinne, ebenso groß wie der Verbrauch an der aufgewendeten anderen Energieform. Das liegt erstens an rein praktischen Verlusten, z. B. durch Stromverluste, Dampfverluste, Reibung usw. Ferner aber ist es ein Naturgesetz, daß bei fast allen natürlichen Vorgängen aus der umgesetzten Energie neben der gewünschten Arbeit auch Wärme[1]) entsteht, so bei der

---

[1]) Für die Anwendung der Energiesätze ist eine der einfachsten Formulierungen folgende: Man nennt U den Inhalt eines Systemes an Gesamtenergie, A die Arbeit, Q die Wärme. Dann bezeichnet man die Zugänge resp. Abgänge, wenn sie äußerst klein, Differentiale sind, mit d, sowie mit dem entspr. Vorzeichen + oder —. Geht nun eine Energieabnahme ganz in Arbeit über, so ist $-dU = +dA$. Nimmt das System bei der Arbeitsleistung noch Wärme auf, so ist diese $+dQ$, gibt es Wärme neben der Arbeit ab, so ist diese $= -dQ$. Wenn man sich also merkt, daß positiv gezählt werden: Energiezuwachs, Arbeitsleistung und Wärmeaufnahme, so gilt stets die Formel $dQ = dU + dA$, oder wenn man sie nach dA auflöst $dA = -dU + dQ$; wenn man die Vorzeichen entsprechend ändert, auch für die entgegengesetzten Änderungen. Nimmt also ein System bei der Arbeitsleistung noch Wärme auf, so wird seine Leistung dA um dQ größer als die Abnahme der Energie $-dU$; ergibt aber die Änderung $-dU$ außer Arbeit noch Wärme, so ist dA um dQ kleiner als $-dU$, es wird also $dA = -dU - dQ$. Dieser Fall ist bei chemischen Vorgängen häufig. Noch häufiger tritt bei chemischen Vorgängen der Fall ein, daß gar keine Arbeit geleistet wird, dann ist $dA =$ Null: es wird die Energieabnahme gleich der Wärmeabgabe $-dU = -dQ$; oder die Wärmezufuhr gleich der Energievermehrung, $dU = dQ$. In diesen Fällen kann man also die gesamte positive oder negative Energieänderung eines chemischen Systems a's Wärme messen, deren Menge

Elektrizitätsleitung als Widerstandswärme (Joulesche Wärme), bei mechanischer Arbeit als Reibungswärme usw. Diese Wärmemenge bleibt an sich unzerstört, der I. Hauptsatz also in Kraft; aber sie strahlt aus dem System hinaus und geht durch Abkühlung praktisch zu Verlust. Denn die einmal abgegebene und abgekühlte Wärmemenge ist nicht ohne weiteres wieder ihrem Energiegehalt gemäß in Arbeit überzuführen. Wohl kann man Arbeit unbegrenzt und verlustlos in Wärme überführen, nicht aber umgekehrt. Diesen wichtigen Satz nennt man den II. Hauptsatz der Thermodynamik.

Den wesentlichsten Inhalt dieses zweiten Hauptsatzes, der von einer geradezu unerschöpflichen Bedeutung für die nähere Untersuchung auch chemischer Vorgänge ist, kann man sich ungefähr in folgender Weise versinnbildlichen. Es ist eine Erfahrungstatsache, daß Wärme niemals von selbst von einem kälteren Körper auf einen wärmeren übergeht. Es ist also der gewöhnliche Vorgang, der Übergang von Wärme von einem wärmeren auf einen kälteren Körper, nicht umkehrbar oder, wie man es nennt, irreversibel. Dies tritt nun aber bei allen Prozessen ein, bei denen Wärme erzeugt und transportiert wird. Wenn wir z. B. durch Reibung Arbeit in Wärme überführen, so haben wir auch hier wieder einen solchen irreversiblen Vorgang, denn man kann nun nicht wieder die erzeugte Wärme so verwenden, daß sie eine der vorher bei der Reibung aufgewendeten Arbeit äquivalente Arbeitsmenge wieder erzeugt. Solche irreversiblen Vorgänge, bei denen also neben irgendeiner anderen Energieform auch Wärme entsteht, sind

---

man als die Wärmetönung einer Reaktion bezeichnet. (Näh. S. 64.) Handelt es sich um größere Verschiebungen der drei Grundwerte Gesamtenergie, Arbeit und Wärme, so sollte man sie eigentlich mit dem Vorzeichen $\triangle$ bezeichnen, doch wird das in der Regel fortgelassen; dann bedeutet einfach $+A$ die geleistete Arbeit, $+Q$ die zugeführte Wärmemenge, und $+U$ die Abnahme der Gesamtenergie. Dann nimmt also die Grundformel die vielbenutzte Form an: $U = A - Q$.

nun aber (so gut wie) alle Naturvorgänge. Bei allen spontan eintretenden (auch chemischen) Prozessen wird also neben einer anderen Energieform auch noch Wärme entstehen, die nicht in vollem Umfange wieder zur Leistung von Arbeit verwendbar ist. Und zwar liegt das daran, daß die Wärme ihre Temperaturhöhe einbüßt und sich mit der Temperatur der Umgebung in Einklang setzt. Denn jede Energie muß, um in Arbeit übergeführt zu werden, eine bestimmte Spannung (S. 2) oder ein Gefälle haben, wie dies am einfachsten an dem Beispiel des gehobenen Steines erkennbar ist, wo die Fähigkeit der Arbeitsleistung bei gleichem Gewicht des Steines von der Höhe seines möglichen Herniedersinkens abhängt; und diese Spannung ist eben bei der Wärmeenergie das Temperaturgefälle. Wenn also ein bestimmtes Quantum Wärme seine Temperatur so weit eingebüßt hat, daß sie mit der Temperatur der Umgebung in Einklang gekommen ist, so kann man aus dieser Wärmeenergiemenge nicht mehr[1]) neue Arbeit wieder gewinnen, weil eben das Temperaturgefälle vollständig fehlt. So sind wir bei den Temperaturen, die gewöhnlich auf der Erdoberfläche herrschen, ständig von einem ungeheuren Reservoir von Wärmeenergie umgeben, das aber trotzdem nicht zur Arbeit nutzbar zu machen ist. Und, wie gesagt, entsteht weiterhin auch bei jedem Naturvorgang immer wieder solche abgekühlte, nicht mehr in einem umkehrbaren Prozeß zur Arbeitsleistung verwendbare Wärme, und deshalb sind alle Naturvorgänge irreversibel[2]).

---

[1]) Um streng zu sein, gilt dies nur für eine periodische, durch eine Maschine immer erneut zu gewinnende Arbeit. Daß es chemische Vorgänge gibt, bei denen einmal der Umgebung etwas Wärme entzogen wird, um in einem spontan eintretenden Prozeß Arbeit zu leisten, werden wir S. 71 sehen. Hier kommt es aber allein darauf an, daß man nicht regelmäßig in einem Kreisprozeß die abgekühlte Wärme in Arbeit überführen kann.

[2]) Reversible Vorgänge treten nur dann auf, wenn es sich um Gleichgewichte handelt, die durch sehr kleine Änderung der Bedingungen verändert werden, beim Aufheben der Änderung wieder zurückkehren. Ein solcher Vorgang ist z. B. die Bindung von Sauerstoff an den Blutfarbstoff Hämoglobin. Bei jedem

Dieser Unterschied der Wärmeenergie gegenüber allen anderen Energiearten, daß sie ganz prinzipiell niemals ohne Verlust in andere Energiearten überführbar ist, liegt tief begründet in dem Wesen der Wärmeenergie selbst. Man kann sich dies im Groben ungefähr folgendermaßen vorstellen:

Die Wärmeenergie unterscheidet sich dadurch von allen anderen Energiearten, daß sie nicht wie diese eine gerichtete oder geordnete Energie ist, sondern vielmehr eine ungeordnete. Der Wärmeinhalt eines Stoffes ist nämlich nichts anderes als die nach allen Richtungen hin ganz ungleichmäßig und regellos vor sich gehende Bewegung seiner kleinsten Teile (vgl. S. 68). Die Größe der Wärmeenergie eines Körpers ist gleich der Summe der Größen aller kinetischen Energien seiner Moleküle. Aus dieser Überlegung heraus ist es nicht schwer, sich vorzustellen, daß von dieser ungeordneten Bewegung, die wir als Wärme bezeichnen, bei der Überführung in eine geordnete, gerichtete Bewegung, die wir als äußere Arbeit bezeichnen, ein großer Teil verloren gehen muß. Oder aber, anders betrachtet, daß es einer Arbeit bedürfte, um diese ganze, ungeordnet schwingende Energie wieder in eine streng gerichtete Arbeit leistende Energie überzuführen, d. h. also, daß der komplette Übergang von Wärme in Arbeit seinerseits der Aufwendung von Arbeit bedarf, was immer wieder auf denselben Grundgedanken hinausläuft, daß eben Wärme nicht ohne Verlust in Arbeit übergeführt werden kann.

Diese Sonderstellung der Wärme, daß sie eben zerstreute, „entwertete“ Energie ist, macht auch eine Einschränkung der oben gegebenen Definition des Energiebegriffes notwendig. Denn die Umwandlung von Energie in Arbeit ist eben nur so lange unbeschränkt, als nicht ein Teil der Energie in Wärme übergeht, von der immer nur ein Bruchteil in eine andere, wieder zur Arbeitsleistung

---

Sauerstoffdruck stellt sich ein bestimmtes Gleichgewicht her: $Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$. Wird nun der Sauerstoffdruck etwas kleiner, wird etwas HbO_2 gespalten, wird er etwas größer, wird wieder etwas gebunden. Dieser Vorgang ist also reversibel.

fähige Energieform übergehen kann. So ist es denn am klarsten, wenn wir die Wärme ganz von dem Begriff der „Arbeit“ lostrennen, und als Arbeit nur solche Energietransformationen gelten lassen, die zu neuen Energieformen führen, die wieder restlos transformiert werden können: wir können also von elektrischer, mechanischer, chemischer Arbeit sprechen, die ineinander übergeführt werden können. Sobald aber Wärme auftritt, entsteht bei diesen Wechselvorgängen ein nicht wieder einzubringender Verlust an „Wert“ der Energie. Diese Dinge sind auch für chemische Grundfragen von größter Bedeutung.

Aus diesen Andeutungen über das Wesen des II. Hauptsatzes möge für den Anfänger als wichtigster Schluß der gezogen werden, daß, wenn man ein gegebenes Quantum Wärmeenergie in irgendwelche Arbeit überführen will, dies niemals ganz reversibel und vollständig geschehen kann, sondern daß bei diesem Übergang von Wärme in Arbeit immer ein Bruchteil von irreversiblen Vorgängen übrig bleibt, und zwar in den allermeisten Fällen ein Absinken der Wärmeenergie von höherer auf niedere Temperatur bis zu einem Ausgleich mit der Umgebung. Nehmen wir das Beispiel der Dampfmaschine, so wird von der durch die Verbrennung der Kohle erzeugten Wärmeenergie ein großer Teil unnütz mit dem Kondenswasser fortgeschleppt, und nur ein Bruchteil gelangt als mechanische Arbeit zur Ausnutzung. Die Größe des verwendbaren Wärmeanteils hängt, wie erwähnt, von dem Temperaturintervall ab, wird also um so größer, je heißer der Dampf ist und je kälter der Kondensator (Näh. s. u.). Genau dasselbe vollzieht sich bei allen chemischen Reaktionen, bei denen Wärme erzeugt wird: es kann immer nur ein Teil in andere Energien übergeführt werden, während ein anderer Teil an die Umgebung durch Temperaturausgleich abgegeben wird.

Leider ist es fast unmöglich, rein begrifflich sich den vollen Inhalt des II. Hauptsatzes klarzumachen. Man

kommt ohne die mathematische Formulierung nicht aus. Die Ableitungen, die ich hier nicht wiedergeben kann, gehen meist von der Fiktion aus, man könnte aus einer Wärmemenge ohne jeden Verlust nach außen und ohne Temperaturänderung (isotherm)[1]) in einem völlig umkehrbaren Kreisprozeß (Arbeit — Wärme — Arbeit) Arbeit gewinnen, die dann ein Maximum darstellt, weil die auch in diesem Fall noch übrig bleibende Wärme überhaupt nicht mehr in Arbeit überführbar ist. Solche Prozesse gibt es nun in der Natur nicht, weil stets Verluste durch Reibung, Strahlung usw. eintreten und auch die Temperatur des arbeitenden Systems nicht unverändert zu halten ist; die wirklich zu gewinnende Arbeit ist also immer kleiner als dies theoretische Maximum. Der maximale Arbeitseffekt eines idealen Kreisprozesses ergibt sich dann, wenn eine Wärmemenge Q durch Absinken von der absoluten Temperatur[2]) T_2 zu der absoluten Temperatur T_1 Arbeit leistet, als $A = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2}$, ist also proportional dem

[1]) Der Begriff des „isothermen“ Vorganges ist eine notwendige Fiktion eines idealen Grenzfalles. Man stellt sich vor, daß eine jeweilig äußerst kleine Wärmemenge dQ dem System zugeführt wird, und dann sofort in eine äußerst kleine Arbeit dA übergeht, ohne daß es durch Ausstrahlung usw. zu einem irreversiblen Wärmeverlust kommt. Dann dürfte sich also in dem arbeitenden System trotz Wärmezufuhr die Temperatur nicht ändern, und deswegen nennt man den Vorgang „isotherm“. Den Gegensatz zu den isothermen Vorgängen bilden die sog. „adiabatischen“; bei diesen gilt die Fiktion, daß der Wärmeaustausch durch eine völlig undurchdringliche Hülle ganz verhindert ist. Dann ist also dQ = Null, es kann Wärme weder zutreten noch abgegeben werden. Geht in einem solchen System Wärme in Arbeit über, so sinkt also die Temp. des Systems. Ein solcher Vorgang ist z. B. die schnelle Expansion komprimierter Gase, z. B. in den Dampfmaschinen. Völlig adiabatische Vorgänge kommen in der Natur ebensowenig vor, wie völlig isotherme, beides sind eben konstruierte Grenzfälle, um die Grundgesetze abzuleiten.

[2]) Die „absolute Temperatur“ T zählt vom absoluten Nullpunkt -273^0 (S. 19).

Verhältnisse des verfügbaren Temperaturintervalls[1]) zur Ausgangstemperatur T_2. Nach dieser Formel ist also A immer kleiner als Q; beide Größen nähern sich aber immer mehr, je mehr T_1 gegen Null hinstrebt, beim absoluten Nullpunkt wird also A=Q. Hat aber die Spannung T_2—T_1 kleinere Werte, so wird der „Wirkungsgrad" des Vorganges, die Größe A/Q klein. Eine (Niederdruck)-Dampfmaschine arbeitet z. B. mit Dampf von ca. 100^0 ($= 373^0$ absolut) und Kondenswasser von ca. 30^0 C. Es ist also $T_2 - T_1 =$ ca. 70^0, $T_2 = 373^0$ (abs). Dann wird A/Q = ca. 18 %. 18 % wäre also der ideale Wirkungsgrad einer verlustlos arbeitenden Dampfmaschine, der in der Praxis auf etwa 12 % sinkt.

Schließlich gibt es noch eine Art, diese wichtigen Grundprinzipien zu betrachten, die gerade für chemische Vorgänge von großer Bedeutung ist, indem man nämlich den Begriff der „freien Energie" (Helmholtz) einführt. Diesen kann man sich folgendermaßen versinnbildlichen: Der gesamte Energieinhalt

---

[1]) Ist das Intervall sehr klein = dT, so daß die Wärme nur von T + dT auf T sinkt, so ist die zu diesem Intervall gehörige sehr kleine Arbeit

$$dA = Q\,\frac{(T + dT) - T}{T}, \text{ oder } dA = Q\frac{dT}{T}.$$

+Q, die vom arbeitenden System aufgenommene Wärme, welche isotherm die Arbeit dA leisten soll, die sog. „latente Wärme" des arbeitenden Vorganges, wird dann $Q = T\frac{dA}{dT}$, also gleich dem mit der absoluten Temperatur multiplizierten Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit, der positiv oder negativ sein kann, so daß also auch Q negativ werden kann (S. 71).

Endlich kann man noch Q nach der Formel des I. Hauptsatzes U = A — Q (S. 4) eliminieren, dann erhalten wir die allgemeinste Fassung für den maximalen Arbeitsgewinn, den ein isotherm und reversibel verlaufender Vorgang auf Kosten einer Energieabnahme U bei der Temp. T leisten kann: $A = U + T\frac{dA}{dT}$ als Zusammenfassung beider Hauptsätze der Thermodynamik (Näh. S. 71).

eines Systems setzt sich aus zwei verschiedenen Energiearten zusammen. Die eine Art ist Wärme oder kann bei irgendeiner Transformation stets nur in Wärme übergeführt werden. Diese Energie ist also in ihrer Umwandlung „gebunden". Ein anderer Anteil aber kann in äußere Arbeit irgendwelcher Art übergeführt werden, ist also in seinen Umwandlungsmöglichkeiten frei und wird deshalb als freie Energie oder verfügbare Energie bezeichnet. Je größer die Abnahme der freien Energie (F) eines Systems ist, desto mehr Arbeit kann bei reversibler Leitung aus dieser Transformation gewonnen werden. Es ist also bei reversiblen Vorgängen gleichbedeutend, ob man das Resultat, nämlich den Gewinn an Arbeit, oder die Ursache, die Verminderung an freier Energie des Systems, als Maßstab nimmt. In der Tat kommen beide Bezeichnungen so gut wie gänzlich auf dasselbe heraus, es ist bei isothermen und reversiblen Vorgängen also die Abnahme der freien Energie gleich dem Gewinn an Arbeit: $dA = -dF$. Bei irreversibler Leitung, also Wärmeverlusten, wird die gewonnene Arbeit kleiner als die Verminderung der freien Energie. Dies ist bei allen Naturvorgängen der Fall. Und leitet man den Vorgang so, daß A = Null wird, so geht die ganze umgewandelte Energie in Wärme über, freie so gut wie gebundene (vgl. S. 65).

Den Unterschied zwischen freier und gebundener Energie mag folgendes Beispiel illustrieren[1]): Ein kg Wasser von 0^0 C befinde sich in einer Höhe von 2000 m und fließe bergab. Ist es am Meeresniveau angelangt, so hat es durch den Fall 2000 mkg Arbeit auf Kosten seiner freien Energie der Lage geleistet. Inzwischen aber habe es durch irreversible Wärmezufuhr (Sonnenstrahlung) eine Temp. von 20^0 C angenommen. Das bedeutet aber einen Energiezuwachs von 20 Calorien (S. 232) oder 20 mal 427 mkg, also

[1]) Nach Swarts, Lehrb. d. anorg. Ch. dtsch. von Cronheim, Berlin 1911.

rund 8500 mkg. Während also die Gesamtenergie des Kilo Wassers um ca. 6500 mkg zugenommen hat, kommt dieser Zuwachs ausschließlich auf Rechnung der gebundenen Energie, nämlich seines Wärmeinhalts, während die freie Energie, also die Arbeitsfähigkeit, um 2000 mkg abgenommen hat. Der Energiezuwachs dieser Wassermenge bildet also einen Teil des erwähnten ungeheuren Energiereservoirs, das zur Arbeitsleistung nicht zu verwenden ist. Denn wie aus dem gewählten Beispiel ohne weiteres ersichtlich, kann dieser Energiezuwachs niemals dazu dienen, daß der Vorgang nun etwa umgekehrt verläuft, also das Wasser bergauf fließt.

Man kann den zweiten Hauptsatz also auch so fassen, daß ein spontan eintretender Vorgang nur durch die Verminderung der freien Energie bedingt ist, daß aber die Zunahme oder Abnahme der gebundenen Energie für die Richtung eines Vorganges ganz ohne Bedeutung ist.

Alle diese verschiedenen Möglichkeiten, den II. Hauptsatz zu beleuchten, kommen natürlich auf dasselbe heraus: immer ist die Möglichkeit der Arbeitsleistung das Entscheidende für die Richtung eines Vorganges.

Die wichtigste, ganz allgemeine Fassung des II. Hauptsatzes ist die, daß alle Naturvorgänge in einer bestimmten Richtung verlaufen müssen, weil sie eben alle nicht umkehrbare Teilprozesse enthalten. Es wird also bei allen Naturvorgängen immer ein Teil geordneter Energie in ungeordnete Wärmeenergie verwandelt.

Diesen ungeordneten Zustand der Energie kann man aber als den wahrscheinlicheren ansehen; denn wenn man sich ein Quantum Energie vorstellt, so ist es wahrscheinlicher, daß sie sich ungeordnet verbreitet, als in einer Richtung. L. Boltzmann hat deshalb den zweiten Hauptsatz auch so gefaßt, daß man sagt, alle Naturvorgänge streben einem immer größeren Maß von Wahrscheinlichkeit zu. Der mathe-

matische Ausdruck dieser Wahrscheinlichkeit ist eine Funktion der Zustandsgrößen (Temperatur, Volumen), die sog. Entropie[1]). Mit jedem Naturvorgang vergrößert sich also die Wahrscheinlichkeit des Zustandes und damit die Entropie des Systems, und so ist der berühmte Satz von Clausius zu verstehen, daß „die Entropie des Weltalls einem Maximum zustrebt". Bei völlig reversiblen Kreisprozessen, wo also gar keine Wärmezerstreuung stattfindet, bleibt die Entropie konstant. Bei allen Naturvorgängen nimmt die Entropie zu und damit die Arbeitsfähigkeit des Systems ab.

Grundgesetze der Chemie.

Die beiden grundlegenden Naturgesetze der Erhaltung der Materie und der Erhaltung der Energie beherrschen wie alle anderen natürlichen Vorgänge auch alle Vorgänge aus dem Gebiete der Chemie. Was sind nun aber chemische Vorgänge, wodurch unterscheiden sie sich von anderen, wie sollen wir das Gebiet der Chemie umgrenzen?

Die Begriffsbestimmung der Wissenschaft der Chemie ist eine äußerst schwierige, weil sie an den verschiedensten Stellen ihres Lehrgebäudes untrennbar mit der Schwesterwissenschaft der Physik zusammenhängt. Gerade die allerwichtigsten Grundlagen der Chemie, die wir z. T. in diesen einleitenden Worten bereits erwähnt haben, die Lehre von der chemischen Energie, ferner die Atom- und Molekulartheorie, die Theorie der chemischen Affinität und der Reaktionsgeschwindigkeit usw. usw., gehören so gut wie ganz dem Grenzgebiet an, das wir als physikalische Chemie zu bezeichnen pflegen. Es ist dies ja auch deswegen gar nicht verwunderlich, weil ja eben auch die chemische Energie bei der Umwandlung vollkommen den

[1]) Mit dieser Auffassung kann man noch am allerbesten dem sonst nur mathematisch zu verstehenden Entropiebegriff gedanklich näher kommen.

Energiegesetzen gehorcht, die alle anderen Naturwissenschaften beherrschen. Wir können also, wenn wir die Begriffsbestimmung der chemischen Vorgänge geben wollen, als einziges sicheres Kennzeichen eben nur das eine geben, daß chemische Vorgänge solche sind, bei denen chemische Energie umgesetzt, d. h. entweder neu gebildet oder zur Schaffung anderer Energien verbraucht wird.

Aber diese streng wissenschaftliche Definition ist für den Anfänger unhandlich. In grober Andeutung kann man die Unterschiede etwa so versinnbildlichen: Physikalische Vorgänge sind solche, die nur in der **Anordnung** der kleinsten mechanischen Elemente eines Körpers Änderungen bewirken, nicht aber diese kleinsten Partikeln selbst einem sie verändernden Prozesse unterwerfen. Die Physik beschäftigt sich mit den Änderungen des Zustandes der Stoffe, die Chemie mit den Änderungen der Stoffe selbst. Magnetisiertes Eisen bleibt Eisen, zur Weißglut erhitztes Platin ändert seine innerste Natur nicht, Eis ist Wasser.

Beim Aufhören der eine physikalische Änderung bedingenden Ursache geht ferner der Körper wieder in den alten Zustand zurück. Anders bei einem chemischen Vorgang. Wenn wir Eisenfeile und pulverisierten Schwefel mischen, so erhalten wir ein Gemenge beider Stoffe, in dem Eisen- und Schwefelteilchen leicht voneinander getrennt werden können; z. B. läßt sich das Eisen mit Hilfe des Magneten entfernen, der Schwefel in einigen Lösungsmitteln auflösen. Bleibt das Gemisch trocken, so läßt es sich jahrelang unverändert aufbewahren; sobald es aber feucht wird, oder noch schneller beim Erhitzen, verwandelt es sich in eine homogene schwarze Masse, in der durch keinerlei physikalische Methoden mehr Eisen und Schwefel nachweisbar sind. Ein völlig neuer Körper, eine chemische Verbindung, das Schwefeleisen, ist das Resultat des Prozesses, entstanden durch Vereinigung der Bestandteile des

Gemenges von Schwefel mit Eisen, die es also in gegenseitiger Bindung enthält.

Für die physikalischen Vorgänge, bei denen das Schwefeleisen etwa eine Rolle spielt, ist seine komplexe Natur völlig gleichgültig. Die Physik rechnet mit ihm als einem einheitlichen Körper, dessen Farbe, Glanz, Dehnbarkeit, Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität, Durchsichtigkeit, Brechungsexponenten usw. usw. als „physikalische Konstanten" sie bestimmt. Für sie ist es ein „Individuum". Nicht so für die Chemie. Sie schaut tiefer, sie entdeckt, daß dieser homogene Körper zwei verschiedene einfachere Stoffe enthält.

Zwei Methoden hat die Chemie, um diesen Nachweis zu führen, die **Analyse** und die **Synthese.** Erstere sucht ein gegebenes physikalisches Individuum zu sprengen, es in seine Bestandteile zu zerlegen; glückt dies, so ist der Beweis geführt, daß der Körper aus den gewonnenen Bruchstücken bestanden hat; die Synthese hat nachzuprüfen, ob es gelingt, durch Aufbau, durch Vereinigung der Bruchstücke den ursprünglichen Körper wiederherzustellen. Natürlich kann auch die Synthese das primäre sein, den Aufbau bewirken, und Aufgabe der Analyse ist es dann, zu kontrollieren, ob das gewonnene Produkt sich in der Tat wieder in die alten Komponenten spalten läßt. So haben wir durch Erhitzen des Gemenges von Schwefel und Eisen synthetisch ein Produkt erhalten, das wir Schwefeleisen benannt und als chemische Verbindung hingestellt haben; den Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung können wir dadurch erbringen, daß wir durch geeignete analytische Methoden aus dem Schwefeleisen Schwefel und Eisen darstellen.

Schwefel und Eisen sind also chemisch einfacherer Natur als Schwefeleisen. Sind sie aber absolut einfach? A priori ist sehr wohl denkbar, daß nun auch diese beiden Körper nicht chemische Individuen, sondern noch weiter zerlegbar oder aus anderen einfacheren

synthetisch erhältlich sind. Soweit aber unsere Kenntnisse reichen, sind sie es nicht[1]). Schwefel und Eisen sind chemisch einfache Stoffe, die nicht weiter zerlegt werden können. Wir nennen solche einfachen Körper **chemische Elemente.** Ihrer sind heute 82 bekannt, von denen die wichtigsten Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und die Metalle sind. Aus diesen 82 Elementen in mannigfachsten Kombinationen setzen sich sämtliche Substanzen der Erde zusammen, indem sich immer 2, 3 oder mehr Elemente miteinander verbinden.

Der Bequemlichkeit halber hat man für die einzelnen Elemente Symbole eingeführt, z. B. Wasserstoff (Hydrogenium) = H, Sauerstoff(Oxygenium) = O, Chlor = Cl usw. Die Kombinationen dieser Elemente in den Verbindungen bezeichnen die sog. chemischen Formeln, z. B. Fe Eisen, S Schwefel, also FeS Schwefeleisen.

Bei diesen Kombinationen spielen nun nicht nur die Art und Zahl der sich verbindenden Elemente eine Rolle, sondern vor allem die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten. So konnte eine fruchtbringende Forschung erst dann beginnen, als die Wissenschaft anfing, mit Wage und Maß an das Studium der chemischen Verbindungen heranzugehen; und Laurent Lavoisiers[2]) unsterbliches Verdienst ist es, der quantitativen Forschung durch seine Arbeiten über die Zusammensetzung und Bildung des Wassers den Weg gewiesen zu haben, der allein zum Ziele führte, nämlich die Gewichtsverhältnisse der einzelnen chemischen Stoffe in ihren Verbindungen zu untersuchen.

Im Anfange des 19. Jahrhunderts hatte dann Proust den Nachweis zu führen gesucht, der aber erst durch

---

[1]) Vom Zerfall der radioaktiven Elemente sei hier zunächst abgesehen; vgl. S. 222.

[2]) Hingerichtet während der Revolution 1792.

die umfassenden epochemachenden Arbeiten von Berzelius erbracht wurde, daß sich in jeder chemischen Verbindung die Elemente stets in gleichen Gewichtsverhältnissen finden. Dies ist das Gesetz der **konstanten Proportionen.** Mit einem Teil Wasserstoff verbinden sich stets 35,5 Teile Chlor, 80 Teile Brom, 127 Teile Jod, 8 Teile Sauerstoff, 4,7 Stickstoff usw. Doch spielen diese Zahlen nicht bloß in den Wasserstoffverbindungen eine Rolle, sondern sie kehren stets unwandelbar in allen Verbindungen wieder. Verbindet sich Chlor mit Jod, so entsteht wieder eine Verbindung, in der sich 35,5 Teile Chlor mit 127 Teilen Jod binden. Diese Zahlen stellen die Verbindungsgewichte der Elemente dar. Solche hat man schon früh für viele Elemente gefunden.

Doch ist das Gesetz, das man auch so formulieren kann: die Elemente verbinden sich stets im Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte, in dieser Form zu eng. Denn es gibt Elemente, die untereinander mehrere Verbindungen eingehen, z. B. Schwefel und Sauerstoff, Stickstoff und Sauerstoff. In diesen Fällen sind natürlich die Proportionen nicht konstant, aber sie stehen dann in einem einfachen Verhältnis miteinander, im Verhältnis der Vielfachen einer rationalen Zahl. So binden z. B. 127 Teile Jod sowohl 35,5 Teile Chlor, als auch $3 \times 35{,}5$ Teile Chlor; Schwefel (32 Teile) sowohl 2×16, als 3×16 Teile Sauerstoff. Dies Gesetz heißt das Gesetz der multiplen Proportionen.

Diese Feststellungen führten schon frühzeitig dazu, anzunehmen, daß es für jedes Element kleinste Teile von ganz bestimmtem Gewicht geben müßte, die mit eben diesem Gewicht sich mit dem entsprechenden — „äquivalenten" — Gewicht eines anderen Stoffes, ebenfalls seinem kleinsten Massenteil verbinden. Dalton (1808) und Wollaston, die diese Theorie aufbauten, nannten die kleinsten Elementarteilchen **Atome**[1]).

[1]). von *τεμνειν* schneiden, mit *α* privativum, also „unzerleglich".

Dies ist der ursprünglichste Sinn der Atomtheorie, daß sie über die Gewichtsbeziehungen der einzelnen Elemente in den Verbindungen Näheres aussagen, daß sie die gefundenen Gewichtsproportionen erklären soll. Wenn sich eben stets ein Atom, also ein unveränderlich festgelegter Massenteil eines Elementes, mit einem andern Atom vereinigt, so muß die Gewichtsproportion eine konstante sein. Die multiplen Proportionen erklären sich dadurch, daß z. B. ein Atom Schwefel sowohl zwei Atome Sauerstoff, als auch drei Atome Sauerstoff binden kann. Es entstehen dabei zwei ganz verschiedene Körper, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, in denen natürlich die Gewichtsmengen des Sauerstoffs sich wie 2:3 verhalten. Durch die Atomtheorie wird aus dem vagen Begriff des Verbindungsgewichtes das feststehende Maß des Atomgewichtes, denn mit der Vorstellung eines Atoms als eines Massenteils ist notwendig die Vorstellung eines Gewichtsteils verbunden. Immerhin war diese Atomtheorie trotz ihrer großen Bedeutung noch in vielen Punkten unvollkommen. Man konnte nur relative Gewichte vergleichen; wenn sich aber z. B. mit 32 Teilen Schwefel einmal 32, einmal 48 Teile Sauerstoff verbanden, so konnte sowohl ein Atom Schwefel mit 2×16 resp. 3×16 Sauerstoff verbunden sein, wie auch mit 4×8 bzw. 6×8, es konnte auch der Schwefel schon aus 2×16 bestehen usw., das wirkliche Atomgewicht, auf eine feste Einheit bezogen, war so gar nicht zu finden. Ferner sagte die Theorie nichts darüber aus, in welcher Art sich denn die Atome zu Verbindungen zusammentäten und wie die Verbindungen sich in ihrem Bau verhielten.

Alle diese wichtigen Fragen wurden erst klar, als man die Atomtheorie durch die Molekulartheorie erweiterte, die ihrerseits ihren Ausgang nahm von der Untersuchung des Verhaltens gasförmiger Elemente und ihrer Verbindungen.

Der Grund, warum man gerade an Gasen so fun-

damentale Aufschlüsse erhalten konnte, ist der, daß diese außer in ihren Gewichtsverhältnissen (wie alle Stoffe) auch in ihren **Volumverhältnissen** große Regelmäßigkeiten zeigen, so daß man durch Vergleichung zweier wichtiger Faktoren neue Schlüsse ziehen konnte.

Man kann nämlich gleiche Volumina gasförmiger Stoffe deshalb in Beziehungen setzen, weil für alle Gase, ob Elemente oder Verbindungen, zwei fundamentale Gesetze der Volumänderungen gelten.

1. Das Gay-Lussacsche Gesetz: **Bei gleichem Druck ist das Volum aller Gase proportional der Temperatur.** Die Volumzunahme beträgt pro Grad C genau $^1/_{273}$ [1]) des Wertes bei 0° C. Hat also das Gas bei 0° das Volum v_0, so hat es bei t° das Volum $v = v_0 + \frac{v_0 \cdot t}{273}$ oder wenn man $\frac{1}{273} = \alpha$ setzt, $v = v_0 (1 + \alpha t)$.

2. Das Boyle-Mariottesche Gesetz: **Bei gleicher Temperatur ist das Volum eines Gases umgekehrt proportional dem Drucke.** Es ist also stets das Produkt Druck (p) × Volum (v) konstant.

Es ist ja $\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1}$, folglich $v_1 p_1 = v_2 p_2$. Wähle ich nun für p einen Normalwert p_0, und zwar nach Übereinkunft den Druck einer „Atmosphäre" im Meeresniveau = 760 mm Quecksilber, so wird $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p}$ oder $pv = p_0 v_0$.

Dies gilt aber nur bei gleicher Temp. (0° C). Ändert sich diese, so wird nach Gesetz 1 das Produkt pv proportional t, also gleich: $pv = p_0 v_0 (1 + \frac{1}{273} t)$; oder

---

[1]) Daraus folgt theoretisch, daß ein Gas bei — 273° überhaupt kein Volumen mehr haben könnte. Diesen Punkt bezeichnet man als absoluten Nullpunkt und die gemessene Celsiustemperatur t um 273 vermehrt als absolute Temperatur $T = 273 + t$.

wenn wir anstatt t die absol. Temp. T wählen: $pv = \frac{p_0 v_0}{273} T$, oder $v = v_0 \frac{p_0}{p} \cdot \frac{T}{273}$.

Dies ist also die Zusammenfassung beider Gesetze: Das Volumen aller Gase ist direkt proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Druck. p_0 ist dabei wie gesagt = 760 mm Hg. Nimmt man nun auch für v_0 (das Normalvolumen bei 0° C) einen bestimmten Wert, nämlich 1 Mol des Gases[1]), so nimmt der Ausdruck $\frac{p_0 v_0}{273}$ einen zahlenmäßig konstanten Wert an. Es wird also $\frac{v_0 p_0}{273}$ eine für alle Gase gültige Konstante, die man als R, die „Gaskonstante", bezeichnet, und wir erhalten die fundamentale Formel für die Volumverhältnisse der Gase:

$$pv = RT$$

Diese Gleichung nennt man die Zustandsgleichung der „idealen"[2]) Gase.

Diese beiden Gesetze gestatten es also, die Volumverhältnisse jedes Gases durch Bestimmung von Druck und Temperatur vergleichbar zu machen, indem man das gefundene Volum auf 0° und 760 mm Hg umrechnet, wie man sagt: reduziert[3]). Die reduzierten Volumina aller Gase sind also für alle weiteren Betrachtungen als vergleichbare Objekte anzusehen.

---

[1]) Ein „Mol" ist das Molekulargewicht in Grammen. Näh. S. 28, wo auch der Zahlenwert von R gegeben wird.

[2]) Die Gasgesetze gelten nur als Näherungswerte für sehr verdünnte Gase, wenn p also sehr klein ist. Für die üblichen Verhältnisse ist eine von van der Waals herrührende Korrektur von p und v notwendig, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Sie ist geringfügig und kann für prinzipielle Betrachtungen vernachlässigt werden, indem man sich Gase vorstellt, für welche die Gesetze streng gelten. Diese bezeichnet man eben als „ideale" Gase.

[3]) Weil diese Reduktion auf 0° und 760 mm im Laboratorium sehr oft ausgeführt wird, sei ihr Weg hier noch genauer

Wenn wir nun noch das Selbstverständliche erwähnen, daß ein Liter Sauerstoff „reduziert“ stets dasselbe Gewicht hat, und ein Liter Chlor ebenso, und daß ein halber Liter Sauerstoff die Hälfte von einem ganzen Liter Sauerstoff wiegt, so sehen wir, daß zwischen Gewicht und Volumen der Gase ebenfalls feste Beziehungen obwalten. Wenn man also aus den Volumverhältnissen der Gase Schlüsse zieht, so wird man diese auf die Gewichtsverhältnisse übertragen können.

Das fundamentale Experiment zur Aufklärung dieser Fragen ist nun das folgende:

Wasserstoff und Chlor vereinigen sich im Lichte zu Chlorwasserstoff. Man mag nun die Versuchsbedingungen modifizieren, soviel man will: Stets vereinigen sich genau 1 Volum Wasserstoff und 1 Volum Chlor. Jedweder Überschuß des einen oder anderen Elementes bleibt unangetastet. Bei dieser Vereinigung bleibt das frühere Gesamtvolum ungeändert. 1 Liter Chlor + 1 Liter Wasserstoff geben 2 Liter Chlorwasserstoff.

Nehmen wir an Stelle des Chlors Sauerstoff, so verläuft der Vorgang anders. Es vereinigen sich stets und unabänderlich 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff zu Wasser. Hierbei werden aber auch nur 2 Volume Wasserdampf gebildet[1]). Das Gesamtvolumen vermindert sich also um $^1/_3$, aus 2 Litern Wasserstoff

---

angegeben. Das gefundene Volum sei v, der abgelesene Druck p, die Temperatur t^0 C. Dann gilt das Gesetz:

$$\frac{v \cdot p}{273 + t} = \frac{v_0\, 760}{273}$$

Es ist also das gesuchte reduzierte Volum

$$v_0 = v \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} = \frac{vp}{760 \times (1 + 0{,}00367\, t)}$$

Die üblichen Tabellen enthalten außerdem noch notwendige Korrekturen für Wasserdampfspannung, Barometer- und Thermometerablesung.

[1]) Natürlich oberhalb 100° C, weil sonst das Wasser sich verdichten würde.

+ 1 Liter Sauerstoff werden 2 Liter Wasserdampf. Genau so ergeben 1 Liter Stickstoff und 3 Liter Wasserstoff ebenfalls nur 2 Liter Ammoniak; und ebenso verläuft bei vielen anderen Reaktionen zwischen Gasen der Prozeß: es werden aus den verschiedenen Vielfachen der Volume stets 2 Volume der neuen Verbindung gebildet.

Zur Ausführung dieses Versuches füllt man einen graduierten Glaszylinder bis an den Rand mit Quecksilber, stülpt ihn unter Quecksilber um und läßt nun die gewünschten Gasvolume in den Zylinder eintreten. Vereinigt man nun die Gase, z. B. durch den elektrischen Funken, so kann man das neugebildete Volumen an der Stellung des Quecksilbers ablesen.

Wohin verschwinden die scheinbar verloren gegangenen Gasvolume? Oder vielmehr wohin verbergen sie sich, denn daß sie de facto vorhanden sind, zeigt jede Wage, die das unveränderte Gewicht des Ganzen angibt. Zur Erklärung dienen folgende theoretische Betrachtungen, die die Grundlage unseres ganzen Lehrgebäudes bilden:

Wir nehmen eine gewisse Quantität einer chemischen Verbindung, sagen wir Chlorwasserstoff (Salzsäure). Wir können nun diese Quantität verkleinern, in beliebige Teile teilen, diese Teile weiter teilen und so fort. Diese Teilung muß ein Ende nehmen; wir müssen schließlich auf eine Grenze kommen, wo ein weiteres Teilen nicht mehr möglich ist.

Wir finden also, daß die Salzsäure — und ebenso natürlich alle anderen Substanzen — aus einer Anzahl kleinster, unteilbarer Partikelchen besteht; und diese mechanischen Urbestandteile der Körper nennen wir **Moleküle.** Die Salzsäure also besteht aus Molekülen, von denen jedes einzelne Träger der Eigenschaften der Salzsäure ist. Jedes dieser Moleküle ist noch Salzsäure; nun wissen wir aber, daß Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff besteht; also muß auch das Salzsäuremolekül aus Chlor und Wasserstoff bestehen: das „unzerlegliche" Molekül be-

steht doch noch aus zwei Teilen. Um dieses Dilemma zu lösen, hat man angenommen, daß die Moleküle zwar mechanisch unteilbar sind, daß sie aber doch noch chemisch teilbar sind. Diese chemischen Grundpartikeln bezeichnen wir als **Atome.** Die Moleküle der Verbindungen enthalten also Atome von verschiedener Natur.

Für die meisten gasförmigen Elemente läßt es sich ebenfalls nachweisen, daß sie nicht aus freien Atomen, sondern aus Molekülen bestehen, die zwei gleiche Atome enthalten (vgl. S. 26). Das Resultat unserer Betrachtungen ist also folgendes:

Alle Körper bestehen aus mechanisch unteilbaren kleinsten Teilchen, den **Molekülen;** diese sind wieder zusammengesetzt aus den chemischen Grundeinheiten, den **Atomen.** Bei chemischen Elementen sind die Atome eines Moleküls gleichartig, bei Verbindungen verschieden.

Wir kommen also auf diesem Umwege über die Volumverhältnisse der Gase wieder auf die Atome zurück, die wir oben als eine hypothetische Gewichtseinheit kennen gelernt haben.

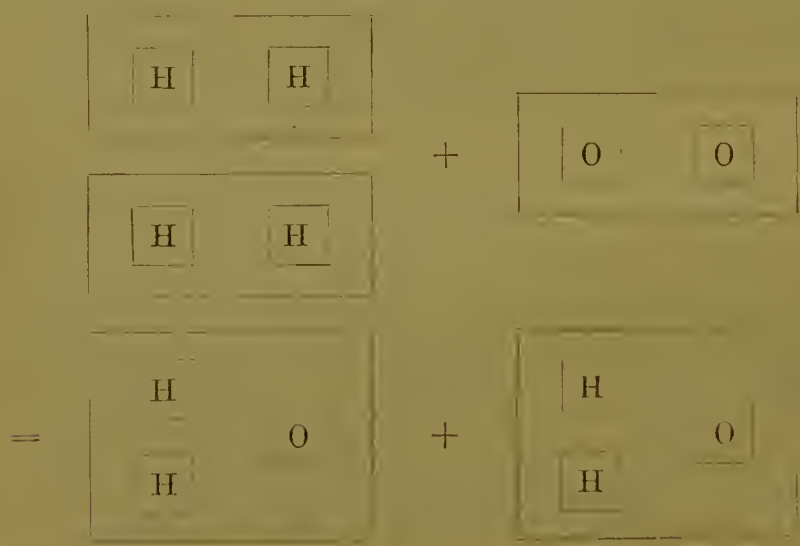
Nach diesen Auseinandersetzungen müssen wir auch unseren schon des öfteren gebrauchten Symbolen für die Elemente einen anderen Sinn unterlegen. Sie bedeuten uns nicht mehr bloß das Vorhandensein des Elementes, sie haben nicht mehr bloß qualitative Bedeutung; sie versinnbildlichen jetzt eine Quantität, nämlich ein Atom des Elementes; O ist also ein Atom Sauerstoff, H ein Atom Wasserstoff, Cl ein Atom Chlor. Und wir schreiben sie in den sogenannten chemischen Formeln nur in diesem Sinne. Also bedeutet z. B. die Formel HCl eine Verbindung eines Atoms H mit einem Atom Cl zu einem Molekül HCl, H_2O diejenige von zwei Atomen H mit einem Atom O zu einem Molekül H_2O. So muß die chemische Formel eines gasförmigen Elementes auch die Molekularformel sein, z. B. O_2, Cl_2, da ja auch diese Moleküle 2 Atome enthalten.

Wie haben wir uns nun den Vorgang einer chemischen Reaktion vorzustellen, z. B. zwischen Chlor und Wasserstoff? Wir haben ein Chlormolekül, das aus 2 Chloratomen besteht, und ein Wasserstoffmolekül, das aus 2 Wasserstoffatomen besteht:

Jetzt tritt die „Reaktion“ ein. Zu diesem Zweck müssen die Moleküle sich spalten; momentan werden die Atome frei, um sich sofort in anderer Weise wieder zusammenzuschließen, so daß Chlorwasserstoffmoleküle entstehen.

Zwei Moleküle sind in Reaktion getreten, zwei andere sind das Resultat. Ihre Anzahl bleibt unverändert. Ein anderes Beispiel:

Aus 2 Molekülen Wasserstoff und einem Molekül Sauerstoff bilden sich 2 Moleküle Wasser nach folgendem Schema:



Die Zahl der Moleküle ist während der Reaktion nicht unverändert geblieben: aus drei ursprünglich vorhandenen Molekülen sind zwei geworden. Die Anzahl der Atome ist unverändert, nur ihre Anordnung in den Molekülen hat sich geändert.

Was wir hier mit einem oder wenigen Molekülen vorgenommen haben, vollzieht sich in derselben Weise mit Tausenden und Millionen von Molekülen.

Nur ein Glied der Kette zwischen unseren letzten Molekularbetrachtungen und der vorhin empirisch konstatierten Tatsache, daß 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff 2 Volume Wasserdampf geben, fehlt uns noch: die Beziehung zwischen den Molekülen und dem Volumen der angewandten Stoffe. Auch diese ist leicht zu konstatieren: Das gleichmäßige Verhalten aller Gase bei Änderungen von Druck und Temperatur machte es sehr wahrscheinlich, daß bei allen Gasen die Elementarteilchen sich in gleichen Entfernungen befinden, und dies in Verbindung mit der Molekulartheorie drückt jene berühmte Hypothese aus, die Avogadrosche Hypothese, oder wie man sie jetzt meist nennt: **Das Avogadrosche Gesetz:**

Bei allen Gasen ist in gleichem Volumen eine gleich große Anzahl von Molekülen vorhanden, oder was dasselbe besagt, eine gleich große Anzahl von Molekülen nehmen im Gaszustand stets den gleichen Raum ein, vorausgesetzt natürlich, daß Druck und Temperatur gleich sind (s. S. 19). Nun ist der Verlauf der Reaktion völlig klar:

Enthält ein Liter Chlor n Moleküle, so enthält ein Liter Wasserstoff ebenfalls n Moleküle. Bei ihrer Vereinigung erhalten wir 2 n Moleküle = 2 Liter Chlorwasserstoff. Dagegen ergeben 2 Liter Wasserstoff = 2 n Moleküle + 1 Liter Sauerstoff = n Moleküle nur 2 n Moleküle. Diese 2 n Moleküle können also auch nur den Raum von 2 Litern einnehmen.

Und nun sehen wir, warum es notwendig war, auch in den Elementarmolekülen dieser Gase noch eine Zusammensetzung aus Atomen anzunehmen, anzunehmen, daß ihre freien Atome nicht existenzfähig sind[1]). Gesetzt, die elementaren Gase bestänaen aus freien Atomen, so würden z. B. ein Liter Chlor p Atome und ein Liter Wasserstoff ebenfalls p Atome enthalten. Vereinigen sich nun diese beiden, so würden im ganzen p Moleküle Chlorwasserstoff entstehen, die nun auch nur einen Liter ausfüllen würden. Da dies aber nicht der Fall ist, sondern es 2 Liter bleiben, so ergibt sich daraus, daß auch Chlor und Wasserstoff nicht in freien Atomen, sondern in Molekülen mit je 2 Atomen vorhanden sein müssen.

Diese so gewonnenen Beziehungen zwischen den Volumverhältnissen der Gase und der Anzahl der Moleküle geben uns nun weiterhin die Möglichkeit, zunächst für alle gasförmigen Elemente und Verbindungen auch die Gewichtsverhältnisse definitiv aufzuklären. Wir können mit Hilfe dieser Beziehungen das wirkliche Atomgewicht der gasförmigen Elemente direkt finden, natürlich bezogen auf eine willkürliche Einheit.

Zunächst lassen sich experimentell unter Berücksichtigung des gleichen Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur ihre Gewichtsverhältnisse durch Wägung feststellen.

Wenn nun aber nach dem Avogadroschen Gesetz alle Gase in gleichen Raumteilen gleich viel Moleküle enthalten, so gelten alle Beziehungen, die wir zwischen den Gewichtsverhältnissen der Gase feststellen, ohne Änderung auch für jedes einzelne Molekül.

Das leichteste aller Gase ist der Wasserstoff. Deshalb beziehen wir auf ihn die übrigen Gasgewichte,

---

[1]) Das ist durchaus nicht überall der Fall; so ist z. B. das Quecksilber im Gaszustande einatomig, ebenso die „Edelgase“ Argon usw.

die spezifischen Gewichte oder Gasdichten der Gase.

Wiegt also 1 Liter Wasserstoff „1“, so wiegt nach den Resultaten der Untersuchungen:

1 Liter	Sauerstoff	16[1])
1 „	Stickstoff	14
1 „	Chlor	35,5

Hiermit ist nun ohne weiteres das Atomgewicht des Elementes gefunden. Wiegt ein Liter Sauerstoff 16mal so viel als ein Liter Wasserstoff, so wiegt ein Molekül Sauerstoff 16mal so viel als ein Molekül Wasserstoff (nach dem Avogadroschen Gesetz); und da wir sahen, daß die Moleküle zweiatomig sind, auch jedes Atom Sauerstoff 16mal so viel als ein Atom Wasserstoff. Das Atomgewicht des Sauerstoffes, berechnet auf Wasserstoff = 1, ist also = 16; das des Stickstoffs = 14, des Chlors = 35,5.

Das Atomgewicht der gasförmigen Elemente ist gleich ihrem spezifischen Gewicht, bezogen auf Wasserstoff = 1[2]).

Nun sind wir aber auch in der Lage, gasförmige Verbindungen zu untersuchen. Auch für sie gelten die Gasgesetze. Nur lassen sich bei ihnen aus den spezifischen Gewichten natürlich keine Atomgewichte ableiten, denn Verbindungen haben keine Atome, also keine Atomgewichte, wohl aber die Molekulargewichte, d. h. das Gewicht der Moleküle, bezogen auf ein Molekül Wasserstoff. Ein Molekül Wasserstoff wiegt aber „zwei“, da es zwei Atome der Gewichtseinheit enthält.

Ein Liter Chlor wiegt 35,5, 1 Liter Wasserstoff 1, daraus entstehen 2 Liter Chlorwasserstoff, welche also 36,5 wiegen. Das spez. G. also des Chlorwasser-

---

[1]) In runden Zahlen.

[2]) Ausnahmen sind die einatomigen Gase, wie z. B. die sog. Edelgase Argon usw. (s. d.).

stoffs, d. h. das Gewicht eines Liters, bezogen auf einen Liter Wasserstoff, ist = 18,25. Das Chlorwasserstoffmolekül ist also 18,25mal schwerer als das Wasserstoffmolekül: dieses wiegt 2, also ist das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 36,5, d. h. gleich dem doppelten spez. G.

2 Liter Wasserstoff wiegen 2, 1 Liter Sauerstoff 16. Die sich daraus ergebenden 2 Liter Wasserdampf (s. o.) wiegen also 18. Das spez. G. des Wasserdampfes ist also 9, das Molekulargewicht 18.

Natürlich lassen sich auch ohne weiteres die Molekulargewichte der gasförmigen Elemente aus den spez. G. durch Verdoppelung ableiten, da ja alle Gase denselben Gesetzen unterliegen. Wir finden also:

Die Molekulargewichte aller gasförmigen Stoffe (Elemente und Verbindungen) **sind gleich dem doppelten spezifischen Gewicht derselben,** bezogen auf H = 1[1]).

Ein zweiter Satz, gültig für alle Verbindungen, folgt aus der Definition des Moleküls:

Die Molekulargewichte der Verbindungen sind gleich der Summe der Atomgewichte.

---

[1]) Nehmen wir also die Mol. Gew. der Gase zur Grundlage ihrer Volumbeziehungen, so sind diese direkt vergleichbar (S. 20). Man verwendet dazu das Mol, das Mol. Gew. in Grammen. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm 0,091 g; folglich nehmen 2 g H_2, eine Grammolekel oder Mol H 22,4 Liter ein. Ebendenselben Raum also ein Mol O_2 = 32 g usw. Ein Mol Gas nimmt bei 0° und 760 mm 22,4 Liter ein: Also ist $v_0 = \frac{RT}{p_0} = 22{,}4$ Liter; daraus kann man den Zahlenwert der Gaskonstante R finden: es ist $R = \frac{22{,}4 \cdot p_0}{273}$, und wenn wir R in „Literatmosphären" ausdrücken, so daß $p_0 = 1$ wird, $R = \frac{22{,}4 \times 1}{273} = 0{,}082$ (S. 232). Ein Mol eines Gases würde also z. B. bei 20° C (= 293 absolut) und 760 mm den Raum von $\frac{0{,}082 \cdot 293}{1} = 23{,}44$ Liter, bei 2 Atm. Druck und 20° aber $\frac{0{,}082 \cdot 293}{2} = 11{,}72$ Liter einnehmen usw.

Die Methode der Bestimmung der Atomgewichte aus den Gasdichten ist nur bei Elementen durchführbar, die als solche oder in Verbindungen vergasbar sind. Bei einer großen Anzahl von Elementen versagt sie. Hier muß man zu anderen Methoden seine Zuflucht nehmen. Man kann das Atomgewicht eines unvergasbaren Elementes unter Umständen finden, wenn es mit einem vergasbaren Elemente eine Verbindung eingeht. Man ermittelt zunächst durch quantitative Analyse den Prozentgehalt der Verbindung an beiden Stoffen; man kennt die Gasdichte und damit das Atomgewicht des gasförmigen Elementes und kann nun durch Rechnung das Atomgewicht des anderen Elementes finden, vorausgesetzt, daß man auch noch weiß, wieviel Atome eines jeden Elementes die Verbindung enthält. Weiß man z. B., daß in einer Verbindung des Chlors mit dem Silber je ein Atom beider Elemente vorhanden ist, so läßt sich leicht das Atomgewicht des Silbers finden. Für viele Verbindungen ist dies möglich [1]), für andere hingegen nicht. Hier hilft nun ein Gesetz weiter, das die französischen Forscher Dulong und Petit gefunden haben:

Das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme ist konstant [2]) (ungefähr 6).

Die spezifische Wärme ist eine physikalische Konstante, die sich leicht bestimmen läßt. Es ist nämlich diejenige Wärmemenge, die nötig ist, um 1 kg eines Körpers um 1^0 zu erwärmen, wenn wir als Einheit diejenige Wärmemenge betrachten, die 1 kg Wasser um 1^0 erwärmt [3]).

---

[1]) Aus Analogien mit anderen Elementen, durch Isomorphismus der Krystalle usw. Näheres ist z. B. in Ostwalds Grundriß d. Allg. Chemie, Kap. I, einzusehen.

[2]) Oder anders ausgedrückt: Die Wärmemenge, welche ein gr-Atom um 1^0 erwärmt, die „Atomwärme“ der Elemente ist konstant = ca. 6 cal.

[3]) Da die spez. Wärme bei zunehmender Temp. größer wird, muß man noch die Temp. angeben. Meist wird sie für 18^0 angegeben.

Die Anwendung dieses Gesetzes gestaltet sich nun folgendermaßen:

Mit 16 Teilen Sauerstoff, also mit einem Atom, verbinden sich 63,5 Teile Kupfer. Ist nun diese Menge ebenfalls einem Atom entsprechend? Oder entspricht sie mehreren Atomen, oder ist erst mit mehreren Atomen Sauerstoff ein Atom Kupfer verbunden? Das Dulong-Petitsche Gesetz gibt uns Antwort. Die spez. Wärme des Kupfers bei 18° ist 0,093. Diese Zahl mit 63,5, dem mutmaßlichen Atomgewicht, multipliziert, gibt 5,9, also ca. 6. Damit ist gezeigt, daß 63,5 das wirkliche Atomgewicht des Kupfers ist, daß auf ein Atom O ein Atom Cu entfällt, daß der Verbindung also die Formel CuO zukommt.

Mit 16 Teilen Sauerstoff sind ferner 216 Teile Silber verbunden. Die spez. Wärme des Silbers ist 0,055, das Produkt beider Zahlen 11,8. Also ist 216 doppelt so groß, als für das einfache Verhältnis AgO stimmen würde: das wahre Atomgewicht ist 108. Die Formel der Verbindung muß Ag_2O sein.

Mit Hilfe dieses Gesetzes[1]) und einiger anderer Hilfsmittel ist es gelungen, die Atomgewichte sämtlicher bekannten Elemente zu finden. Die folgende Tabelle gebe einen Überblick über die bis jetzt bekannten[2]):

---

[1]) Das Gesetz gilt stets nur näherungsweise, bei einigen Elementen für niedrige Temp. gar nicht (Kohlenstoff, Silicium), besser bei hohen Temperaturen, wo es aber wieder für die anderen nicht gilt, weil eben die spez. Wärme dann ganz andere Werte annimmt.

[2]) Ich führe in dieser Übersichtstabelle die Atomgewichte in genauen Zahlen nach dem Berichte des internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1912 an. Bei der Besprechung der einzelnen Elemente werde ich sie nur in abgerundeten Zahlen wiederholen. Als Einheit dient aus praktischen Gründen O = 16, so daß H = 1,008 ist.

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber . . .	107.88	La	Lanthan . .	139.0
Al	Aluminium .	27.1	Li	Lithium . .	6.94
Ar	Argon . . .	39.88	Lu	Lutetium . .	174.0
As	Arsen . . .	74.96	Mg	Magnesium .	24.32
Au	Gold . . .	197.2	Mn	Mangan . .	54.93
B	Bor . . .	11.0	Mo	Molybdän .	96.0
Ba	Barium . .	137.37	N	Stickstoff . .	14.01
Be	Beryllium .	9.1	Na	Natrium . .	23.00
Bi	Wismut . .	208.0	Nb	Niobium . .	93.5
Br	Brom . . .	79.92	Nd	Neodymium .	144.3
C	Kohlenstoff .	12.00	Ne	Neon . . .	20.2
Ca	Calcium . .	40.07	Ni	Nickel . . .	58.68
Cd	Cadmium . .	112.40	Nt	Niton . . .	222.4
Ce	Cerium . .	140.25	O	Sauerstoff .	16.000
Cl	Chlor . . .	35.46	Os	Osmium . .	190.9
Co	Kobalt . .	58.97	P	Phosphor . .	31.04
Cr	Chrom . . .	52.0	Pb	Blei . . .	207.10
Cs	Caesium . .	132.81	Pd	Palladium .	106.7
Cu	Kupfer . .	63.57	Pr	Praseodym .	140.6
Dy	Dysprosium .	162.5	Pt	Platin . . .	195.2
Er	Erbium . .	167.7	Ra	Radium . .	226.4
Eu	Europium .	152.0	Rb	Rubidium .	85.45
F	Fluor . . .	19.0	Rh	Rhodium . .	102.9
Fe	Eisen . . .	55.84	Ru	Ruthenium .	101.7
Ga	Gallium . .	69.9	S	Schwefel . .	32.07
Gd	Gadolinium .	157.3	Sb	Antimon . .	120.2
Ge	Germanium .	72.5	Sc	Scandium .	44.1
H	Wasserstoff .	1.008	Se	Selen . . .	79.2
He	Helium . .	3.99	Si	Silicium . .	28.3
Hg	Quecksilber .	200.6	Sm	Samarium .	150.4
In	Indium . .	114.8	Sn	Zinn . . .	119.0
Ir	Iridium . .	193.1	Sr	Strontium .	87.63
J	Jod . . .	126.92	Ta	Tantal . . .	181.5
K	Kalium . .	39.10	Tb	Terbium . .	159.2
Kr	Krypton . .	82.9	Te	Tellur . . .	127.5

Th	Thor . . .	232.4	W	Wolfram . .	184.0
Ti	Titan . . .	48.1	X	Xenon . .	130.2
Tl	Thallium . .	204.0	Y	Yttrium . .	89.0
Tu	Thulium . .	168.5	Yb	Ytterbium .	172.0
U	Uran . . .	238.5	Zn	Zink . . .	65.37
V	Vanadium .	51.0	Zr	Zirkonium .	90.6

Die eben entwickelten Gesetze bilden die Grundlage der modernen Chemie. Auf Grund dieser Gesetze wurde es möglich, chemische Formeln und chemische Gleichungen zu bilden. Nun sehen wir noch einmal eine solche Formel an:

HCl: Chlorwasserstoff.

Diese Formel sagt aus:

1. Es liegt ein Stoff vor, der Chlor und Wasserstoff enthält.
2. Die Verbindung enthält auf 35,5 Teile Chlor 1 Teil Wasserstoff und hat das Molekulargewicht 36,5.
3. Ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff binden sich gegenseitig. Diese Tatsache führt man zurück auf eine supponierte chemische Verwandtschaft (Affinität, S. 34).

Alles dies ist durch die einfache Formel ausgedrückt. Sehen wir nun andere Verbindungen des Wasserstoffs an: Wir kennen schon zwei, das

Wasser H_2O und das Ammoniak NH_3.

Betrachten wir nun diese Formel genauer, so fällt es auf, daß dem Chlor zu seiner Verbindung ein Atom H genügt, während der Sauerstoff zwei und der Stickstoff gar drei verlangt; denn es gibt keine Verbindung OH oder NH. Und wenn wir weiter sehen, daß das Kohlenstoffatom C zu seiner Sättigung 4 Wasserstoffatome braucht, so erkennen wir, daß es sich um tiefgreifende Unterschiede in der chemischen Anziehungskraft handelt. Man bezeichnet das Maß dieser chemischen Bindungskraft als **Wertigkeit** oder **Valenz.**

Als Einheit der Valenz dient wiederum der Wasserstoff, da er die niedrigste Valenz hat, indem er höchstens ein Atom eines anderen Elementes binden kann. Er und diejenigen Elemente, die nur ein Atom Wasserstoff binden können, sind die einwertigen Elemente. Hierher gehören z. B. Chlor, Brom, Jod, Fluor, die Alkalimetalle und Silber.

Zweiwertig sind die Elemente, deren Atom zwei einwertige oder ein anderes zweiwertiges Atom zu binden vermag. Die wichtigsten sind: Sauerstoff, Schwefel, die alkalischen Erdmetalle, Zink, Magnesium, die Metalle der Eisengruppe.

Dreiwertig sind u. a. Stickstoff, Phosphor, Gold, Eisen, Chrom.

Vierwertig Kohlenstoff, Schwefel, Silicium, Platin.

Fünfwertig Stickstoff, Arsen, Antimon, Phosphor.

Sechswertig Schwefel, Wolfram, Molybdän.

Siebenwertig Chlor, Mangan.

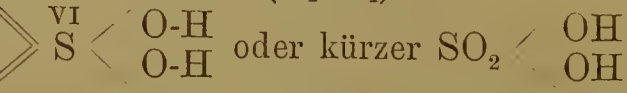
Schon aus dieser ganz oberflächlichen Übersicht läßt sich erkennen, daß die Valenz kein feststehender Wert ist, sondern daß viele Elemente wechselnde Wertigkeit besitzen. Die interessantesten Beispiele von Vielwertigkeit sind z. B. Schwefel, der 2, 4, 6wertig, Mangan, das 2, 3, 4, 7wertig, Stickstoff, der 1, 2, 3, 4, 5wertig ist. Aus dieser Verschiedenheit folgt das Gesetz der multiplen Proportionen (s. S. 17).

Die Bezeichnung der Wertigkeit geschieht durch Striche oder Zahlen an dem Symbol des Elementes,

z. B. $\overset{I}{Cl}—$, $\overset{II}{O}=$, $\overset{III}{N}\equiv$, $\overset{IV}{C}\equiv$

Mit Hilfe unserer gewonnenen Anschauungen über Wertigkeit usw. können wir nun auch in unseren Formeln außer dem Atomverhältnis noch der Art und Weise der Bindung der Atome Rechnung tragen. Wir versinnbildlichen in den sog. **Strukturformeln** nicht nur die im Molekül vorhandene Zahl der Atome, sondern auch ihre Verteilung nach der Valenzlehre. Diese Formeln, die in der organischen Chemie eminente Be-

deutung haben, werden wir in der anorganischen verhältnismäßig selten gebrauchen. So ist die Strukturformel der Schwefelsäure (H_2SO_4)



Zur Darstellung chemischer Prozesse bedient man sich der sog. chemischen Gleichungen. Man schreibt z. B. den Prozeß der Entstehung von Chlorwasserstoff folgendermaßen:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl.$$

Ein Mol. (2 Atome) H + ein Mol. (2 Atome) Cl = 2 Mol. HCl. Oder die Entstehung von Wasser:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Dasjenige, was durch diese Gleichungen ausgedrückt wird, ist eine **chemische Reaktion.**

Wodurch aber kommt denn überhaupt eine solche Reaktion zustande?

Zwei Dinge muß man hier streng unterscheiden: die Ursache einer chemischen Reaktion und die Veranlassung zu einer solchen. Es können zwei chemische Stoffe, welche die größte Neigung haben, miteinander zu reagieren, unter gewissen Bedingungen unbegrenzte Zeit in engem Gemisch miteinander ruhen, ohne in Reaktion zu treten, bis endlich die Bedingungen günstig werden, die Veranlassung zur Reaktion vorliegt.

Affinität, Massenwirkungsgesetz, Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Ursache, daß aus irgendwelchen Molekülen Moleküle anderer Art werden, daß also eine chemische Reaktion eintritt, ist eine Kraft, und diese nennt man chemische Affinität. Zur Klarstellung dieses Begriffes mögen folgende grundlegenden Erwägungen dienen: Bei allen chemischen Reaktionen wird chemische Energie umgesetzt. Es ist dies eine Energieform, die in dieselbe Kategorie gehört, wie die anderen

bekannten Energien, also mechanische Energie, Wärme, Elektrizität usw. Natürlich folgen auch die Umwandlungen dieser Energie genau denselben Gesetzen, die für alle Energieformen Geltung haben (S. 3); das heißt die chemische Energie ist ohne Verlust an Gesamtenergie in die anderen Formen Wärme, Licht, mechanische Arbeit usw. umsetzbar, und umgekehrt kann durch Zuführung und auf Kosten anderer Energien, insbesondere Elektrizität, Licht und Wärme, chemische Energie neu gebildet werden, die dann in den so gebildeten Stoffen aufgehäuft als chemische Energie, chemische Spannkraft vorhanden ist.

Nur solche Reaktionen nun, bei denen chemische Energie in andere Energieformen übergeführt wird, die freie Energie des chemischen Systems also vermindert wird, können von selbst eintreten, während die Prozesse, bei denen chemische Energie neu gebildet wird, naturgemäß nicht ohne Zufuhr fremder Energie verlaufen. Die Prozesse, die, wie gesagt, spontan eintreten können, sind also dadurch charakterisiert, daß auf Kosten der chemischen Energie andere Energien gebildet werden oder, mit anderen Worten ausgedrückt, Arbeit geleistet werden kann. Diese Arbeitsfähigkeit des Systems wird bei spontan eintretenden Reaktionen ein Maximum, wenn sie ohne jeden Verlust durch irreversible Wärmeabgabe geleitet werden, also umkehrbar und isotherm (Kreisprozeß S. 9). Die so erhältliche „maximale Arbeit“ (A) bei der Bildung eines neuen chemischen Systems ist also geradezu ein Maß für die chemische Verwandtschaft oder Affinität der das System bildenden Stoffe.

So leistet z. B. bei theoretisch bester Ausnutzung der Prozeß der Verbindung von Zink mit Schwefelsäure mehr Arbeit als die Verbindung von Kupfer mit Schwefelsäure. Infolgedessen verdrängt das Zink, wenn man es in eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer hineinbringt, das Kupfer aus seiner Verbindung und setzt sich an seine Stelle; es hat eine größere „Affinität“ zur Schwefelsäure als das Kupfer.

Da nun nach S. 10 die maximale Arbeit gleich der Verminderung der freien Energie ist, so ist diese für chemische Reaktionen das Maß der Affinität.

Nun kommen aber völlig umkehrbare und ohne jede Anteilnahme von Wärmeenergie verlaufende chemische Umsetzungen nur sehr selten vor. Bei den meisten spontan eintretenden chemischen Prozessen wird außer irgendeiner Arbeitsleistung auch noch Wärme abgegeben (exothermische Reaktionen s. u.); und in sehr vielen Fällen kann man den Vorgang so leiten, daß überhaupt die ganze chemische Energie ohne Leistung äußerer Arbeit in Wärme übergeht. Die so bei Vermeidung jeder anderen Energieabgabe erhaltene Wärme bezeichnet man als die Wärmetönung einer Reaktion (Näh. S. 65).

So hat man denn früher nach dem Vorgange von Berthelot angenommen, daß die positive Wärmetönung einer Reaktion das Maß ihrer Affinität ist. Dieses vielfach angenommene Prinzip ist aber kein Naturgesetz, gilt vielmehr nur mit großen Einschränkungen; so kann es z. B. schon die spontan eintretenden endothermischen Reaktionen nicht erklären, wie sie ja bei jedem Gleichgewicht (S. 44) vorhanden sein müssen (vgl. auch S. 69). Das Berthelotsche Prinzip gilt aber angenähert für die bei niederer Temperatur vollständig (S. 41) verlaufenden Reaktionen, die sehr häufig sind, und hat deshalb praktische Bedeutung. Das theoretische Maß der Affinität ist aber nicht die Wärmetönung, sondern gerade die unter Eliminierung der Wärmeverschiebungen resultierende (oder berechnete) maximale Arbeit[1]).

[1]) Die Berechnung der maximalen Arbeit ist in den Fällen sehr einfach, wenn man die chemische Energie reversibel in elektrische überführen kann, wie im Daniell-Element (S. 76). In anderen Fällen gelingt die Berechnung mit Hilfe der „Gleichgewichtskonstante“ K (s. u.), die von der Affinität abhängig ist, und wo auch diese nicht zu ermitteln ist, kann man in einigen Fällen mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems zum Ziele kommen. Darauf kann ich hier nicht eingehen (vgl. auch S. 70).

Nach der Definition der „maximalen“ Arbeit ist diese aber nur dann gleich der Abnahme der freien Energie, wenn der Vorgang isotherm und reversibel geleitet wird.

Bei irreversibler Leitung entsteht aber auch auf Kosten der freien Energie Wärme; denn diese Energie ist eben in bezug auf ihre Umwandlungsmöglichkeiten „frei“, so daß sie natürlich auch in Wärme übergehen kann. In dem erwähnten Grenzfall, daß gar keine Arbeit geleistet wird, geht ja auch die gesamte freie Energie in Wärme über, und ihre Abnahme wird mit der Änderung der Gesamtenergie mitbestimmt, ohne daß man bei dieser Methode sagen kann, wie groß der Anteil an freier Energie bei dieser Änderung ist.

Reaktionen, bei denen die maximale Arbeit mit der Abnahme der Gesamtenergie ganz zusammenfällt, sind in der Chemie nicht häufig: vor allen sind es einige galvanische Elemente, die isotherm auf Kosten der freien Energie elektrische liefern (S. 76).

In den meisten praktisch vorkommenden Fällen ist die Abnahme der freien Energie geringer als diejenige der Gesamtenergie. Dann wird eben auf Kosten der chemischen Energie außer der Arbeit stets auch noch Wärme abgegeben ($-dU = dA - dQ$). Der spontan eintretende Vorgang verläuft exothermisch. Freilich ist bei sehr vielen chemischen Prozessen A nur wenig kleiner als U, so daß das Berthelotsche Prinzip annähernd gilt (S. 70). Weiterhin aber gibt es zahlreiche chemische Vorgänge, bei denen Wärmeenergie von außen zugeführt und in chemische Energie übergeführt wird. Solche Vorgänge nennt man endothermische. Sie treten meist nur bei hoher Temperatur ein. (Näh. S. 71). Es gibt aber auch Fälle, wo bei gewöhnlicher Temperatur spontan endothermische Vorgänge erfolgen. Dann entzieht eben der Vorgang der Umgebung die Wärmeenergie, die er braucht; und wenn dabei Arbeit geleistet wird, ist diese um die aufgenommene Wärme größer als die Abnahme der Gesamtenergie ($dA = -dU + dQ$).

Es spielen also Wärmeumsetzungen bei den allermeisten chemischen Vorgängen eine wichtige Rolle, auf die wir im Kap. Thermochemie näher eingehen werden. Hier ist nur darauf hingewiesen worden, um von vornherein den Irrtum nicht aufkommen zu lassen, als wären die Wärmeumsetzungen entscheidend für die Affinität. Als Maß der Affinität dürfen wir nur die Arbeitsfähigkeit eines Systems ansehen, oder mit anderen Worten die Möglichkeit der Abnahme der freien Energie; wenn auch, wie gesagt, bei sehr vielen wichtigen Reaktionen die Messung der Wärmetönung praktisch ausreicht.

Eine „chemische Reaktion" besagt also folgendes: Es sei gegeben ein chemisches System, bestehend aus einer einzigen Molekülart AX. Dieses Molekül habe die Fähigkeit, sich in die beiden Moleküle A und X zu spalten. Wir haben dann eine Reaktion $AX \rightarrow A + X$. Diese Art von Reaktionen, bei denen nur eine Molekülart sich verändert, nennt man monomolekulare Reaktionen. Diese Reaktion geht nun so lange vor sich, bis ein durch verschiedene Bedingungen bestimmter Endzustand eingetreten ist, der sich auf den drei Molekülgattungen A, X und AX aufbaut und den man als „chemisches Gleichgewicht" bezeichnet.

Dasselbe gilt, wenn wir zwei an sich ruhende Systeme AX und BY miteinander in Berührung bringen. Dann können sich die beiden Gleichgewichte ändern, wenn nämlich Affinitäten auftreten, die unter Abnahme der freien Energie eine Reaktion der beiden Molekülarten (bimolekulare Reaktion) in dem Sinne $AX + BY \rightarrow AY + BX$ bewirken, bis sich ein neues Gleichgewicht, aufgebaut auf den vier Molekülarten AX, BY, AY, BX, herausgebildet hat.

Daß sich überhaupt ein Gleichgewichtszustand herstellt, und nicht die Reaktion $AX + BY \rightarrow AY + BX$ vollkommen bis zum Verschwinden der Moleküle $AX + BY$ verläuft, liegt an dem chemischen Grundgesetz, daß die Moleküle AY und BX auch wieder mit-

einander reagieren wollen, also eine der ersten umgekehrt verlaufende Reaktion eingehen[1]). In vielen Fällen ist freilich diese Gegenreaktion sehr geringfügig, die Gleichgewichte liegen praktisch ganz an einem Ende (s. u.).

Zum näheren Verständnis der Gesetze dieser chemischen Gleichgewichtszustände mögen folgende Andeutungen dienen.

Betrachten wir eine umkehrbare Reaktion zwischen zwei Molekülgattungen $AX + BY \leqq AY + BX$, und gehen wir von dem Anfangszustande aus, daß nur Moleküle AX und BY vorhanden sind. Je mehr reaktionsfähige Moleküle dieser Stoffe AX und BY frei beweglich in einem Volumen (Flüssigkeit oder Gas) sich befinden, desto größer ist naturgemäß die Wahrscheinlichkeit, daß sie miteinander reagieren können, desto größer also in anderen Worten die Geschwindigkeit ihrer Reaktion, die ja ceteris paribus von der Wahrscheinlichkeit ihres Zusammentreffens in der Zeiteinheit abhängig ist. Dies ist der einfachste Ausdruck des alle chemischen Reaktionen beherrschenden sogenannten **Massenwirkungs-Gesetzes** (Gesetz von Guldberg und Waage), daß ceteris paribus die Reaktionsgeschwindigkeit (v) zweier Körper proportional ist ihrer Konzentration oder, wie man sich auch ausdrücken kann, ihrer „aktiven Masse". Es ist also für die Reaktion $AX + BY \rightarrow AY + BX$ die Geschwindigkeit $v = C_{AX} \cdot C_{BY} \cdot k$[2]).

Nun nehmen aber bei der Reaktion die Moleküle AX und BY immer mehr ab, und es bilden sich immer mehr Moleküle $AY + BX$. Infolgedessen wird die umgekehrte Reaktion $AY + BX \rightarrow AX + BY$ immer mehr beschleunigt, deren Geschwindigkeit

---

[1]) Man schreibt dies $AX + BY \rightleftarrows AY + BX$.

[2]) k ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, also die andere Variable neben der aktiven Masse C. Sie hängt von der spezifischen Affinität, Temperatur usw. ab (s. u.). k_1 ist die Geschw. Konst. der entgegengesetzten Reaktion, die natürlich einen ganz anderen Wert haben kann.

$v_1 = C_{AY} \cdot C_{BX} \cdot k_1$ ist. Es wird also die Geschwindigkeit der tatsächlich erfolgenden Umwandlung von AX + BY in AY + BX, die natürlich $= v - v_1$ ist, immer kleiner. Die Reaktion geht nun so lange weiter, bis $v = v_1$, d. h. bis sich in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle AX + BY umwandeln, wie umgekehrt. Dann geschieht also scheinbar gar nichts: der Gleichgewichtszustand ist erreicht. Da $v = v_1$, so ist dann auch

$$C_{AX} \cdot C_{BY} \cdot k = C_{AY} \cdot C_{BX} \cdot k_1 \text{ oder}$$

$$\frac{C_{AY} \cdot C_{BX}}{C_{AX} \cdot C_{BY}} = \frac{k}{k_1} = K.$$

Die Konz. der Moleküle auf beiden Seiten der Reaktion steht in einem bestimmten Verhältnis, das durch die Gleichgewichtskonstante K definiert wird, die ihrerseits gleich dem reziproken Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen ist.

Theoretisch sind, wie erwähnt, alle vorkommenden chemischen Reaktionen umkehrbar, d. h. es muß sich stets ein Gleichgewichtszustand ausbilden. Wo aber dieser Gleichgewichtszustand nun liegt, ob also K groß oder klein ist, das hängt von den mannigfachsten Faktoren ab, z. B. der Konzentration, der Temperatur usw., bei gleichen Bedingungen aber von der Affinität (S. 44). Es gibt in der Tat Vorgänge, bei denen die Umwandlung der beiden primären Molekülarten nur recht unvollkommen verläuft und ein erheblicher Teil dieser Moleküle erhalten bleibt, so daß das Gleichgewicht ungefähr in der Mitte liegt[1]). In anderen Fällen verläuft dahingegen die Reaktion praktisch nur nach einer Richtung hin, so daß es kaum möglich

---

[1]) Das wichtigste Beispiel dafür ist die Reaktion zwischen Essigsäure + Alkohol, resp. Essigester + Wasser, wo bei Anwendung gleicher Mole das Gleichgewicht stets etwa bei $^2/_3$ Ester + Wasser, $^1/_3$ Alkohol + Säure liegt, gleichgültig ob die Reaktion Säure + Alkohol $\rightleftarrows$ Ester + Wasser von links oder rechts her beginnt.

ist, die Gleichgewichte zu erkennen; hier ist also K sehr groß: AX + BY verschwinden fast völlig zugunsten von AY + BX. Solche praktisch fast zu Ende verlaufenden Vorgänge sind die meisten bei gewöhnlicher Temperatur exothermisch verlaufenden Reaktionen.

Die einfachsten Fälle, die auch zugleich ein außerordentlich plausibles Bild des Massengesetzes geben, sind diejenigen, in denen ein Produkt der primären Reaktion praktisch vollkommen aus dem System verschwindet, so daß seine aktive Masse gleich Null wird, und infolgedessen die Reaktion praktisch ganz dem einen Ende zustrebt. Dieses Verschwinden der einen Molekülgattung geschieht meist entweder durch Entfernung in gasförmigem Zustand oder durch Ausfällen als unlöslicher Niederschlag. Zwei Beispiele mögen dies versinnbildlichen:

Wenn wir zu einer Sodalösung Essigsäure zusetzen, so braust sie auf; es entweicht Kohlensäure und in der Lösung bleibt essigsaures Natrium, und zwar wird bei ausreichender Entfernung der gasförmigen CO_2 (z. B. Kochen oder Druckverminderung) die Kohlensäure völlig vertrieben. Das geht so vor sich: Es bildet sich zunächst ein Gleichgewicht aus zwischen Natriumcarbonat — Essigsäure — Natriumacetat — Kohlensäure[1]). Das wird aber sofort wieder dadurch gestört, daß die Kohlensäure als Gas entweicht, aus der Reaktion verschwindet, ihre „aktive Masse“ gleich Null wird. So muß sich ein neues Gleichgewicht bilden, das wieder gestört wird und so fort, bis die letzte Spur CO_2 aus der Lösung „ausgetrieben“ ist.

Ganz genau wie das Entweichen eines gasförmigen Produktes wirkt das Ausfallen eines unlöslichen Niederschlages. Auch hier scheidet ein Bestandteil eben dadurch aus der Reaktion aus, seine „aktive Masse“ wird Null, und deshalb kommt das Gleichgewicht nicht eher zur Ruhe,

[1]) Wenn man diese Reaktionen, wie es korrekt ist, als Ionenreaktionen (S. 58) betrachtet, wird nur die Formulierung eine andere, das Prinzip bleibt genau dasselbe, indem man die Konz. der einzelnen Ionen in die Gleichungen einstellt.

als bis dieses unlösliche Produkt ganz ausgefällt ist. Wenn man z. B. ein Mol Silbernitrat, $AgNO_3$, mit einem Mol Salzsäure, HCl, versetzt, so fällt das Chlorsilber, AgCl, total aus und es bleibt nur Salpetersäure übrig[1]).

Ähnlich wirkt es auch, wenn ein Bestandteil der Reaktion im Verhältnis zu dem anderen in enormem Überschuß vorhanden ist; dann wird der andere relativ fast gleich Null und das Gleichgewicht liegt auch dann ganz an dem einen Ende des Prozesses. Denn wenn in der Gleichung

$$\frac{C_{BX} \cdot C_{AY}}{C_{AX} \cdot C_{BY}} = K$$

C_{AX} sehr groß wird, wird C_{BY} = fast Null, die Reaktion verläuft also praktisch nur in der Richtung, daß BX + AY gebildet wird. Man kann also durch Steigerung der Konz. eines Stoffes die Reaktion immer mehr einer vollständig verlaufenden nähern. Wenn man z. B. einen Ester mit einem großen Überschuß von Wasser behandelt, wird er praktisch völlig verschwinden und nur Alkohol + Säure (neben dem überschüssigen Wasser natürlich) übrigbleiben.

Daß bei sonst gleichen Bedingungen die Differenz der Reaktionsgeschwindigkeiten und damit die Lage des Gleichgewichtszustandes vor allen Dingen von der Affinität der reagierenden Stoffe abhängt, ist selbstverständlich. Wenn z. B. zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei niederer Temperatur eine sehr hohe Affinität besteht, sich zu Wasser zu vereinigen, so wird naturgemäß das Bestreben des einmal gebildeten Wasser, wieder in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerfallen, ein sehr geringes sein, und dem zufolge der Gleichgewichtszustand dieser Reaktion praktisch vollständig an dem einen Ende liegen, daß nämlich Wasserstoff und Sauerstoff sich vollständig zu Wasser vereinigen. Nun hängt aber die Affinität auch wiederum von mannigfachen Faktoren, vor allen Dingen von der Temperatur ab. Und so finden wir bei fast allen Reaktionen, daß ihr Gleichgewichtszustand sehr stark von der Temperatur beeinflußt wird.

[1]) Siehe Anm. 1 auf S. 41.

Dies gilt nur für diejenigen Reaktionen nicht, die überhaupt ohne Wärmeumsatz verlaufen. Bei diesen ist der Gleichgewichtszustand unabhängig von der Temperatur und nur abhängig von den reagierenden aktiven Massen. Eine solche Reaktion ist nahezu z. B. die Vereinigung von Säuren und Alkoholen zu Estern, resp. umgekehrt der Zerfall der Ester zu Alkohol und Säuren (vgl. S. 40, Anm.). Dagegen sind die Gleichgewichtszustände aller exothermischen und endothermischen Reaktionen stark von der Temperatur abhängig. Und zwar gilt für alle diese Gleichgewichte die Regel des „beweglichen Gleichgewichts“ von van't Hoff. Diese besagt, daß mit zunehmender Temperatur stets diejenigen Reaktionen begünstigt werden, die mit Wärmeaufnahme geschehen, während bei Abnahme der Temperatur diejenigen Reaktionen das Übergewicht bekommen, die mit Abgabe von Wärme verlaufen. (Näh. S. 71.) Wenn wir wieder das Beispiel der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser heranziehen, so ersehen wir, daß bei niederer Temperatur diese sehr stark exothermische Reaktion praktisch vollständig verläuft, wenn wir z. B. Wasserstoff und Sauerstoff durch Platinschwamm vereinigen (vgl. S. 96). Dagegen liegt bei sehr hoher Temperatur das Gleichgewicht stark nach der Seite der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff verschoben (vgl. S. 72). Genau so liegt die Sache bei vielen anderen stark endothermischen Zerfallsreaktionen, z. B. beim Zerfall des Jodmoleküles in freie Jodatome bei hoher Temperatur usw. Umgekehrt haben Kohlenstoff und Wasserstoff bei hoher Temperatur das Bestreben, sich in einer endothermischen Reaktion zu vereinigen und Acetylen zu bilden, bei niedriger Temperatur wieder unter Abgabe von Wärme zu zerfallen (vgl. S. 46).

Wir haben hier von den Wärmeumsetzungen nur der Einfachheit wegen gesprochen. In Wirklichkeit hängt auch die Gleichgewichtskonstante ceteris paribus ab von der maximalen Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, also ihrer Affinität (s. o.) Es läßt sich nämlich durch eine genauere Analyse mathematisch zeigen, daß die Gleichgewichtskonstante, wenn alle Konzentrationen gleich Eins ge-

setzt werden, proportional ist der maximalen Arbeit der Reaktion und umgekehrt proportional der Temperatur: es ist nämlich

$$\log. \text{nat. } K = \frac{A}{RT}$$

Bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration liegt also das Gleichgewicht einer Reaktion um so weiter nach dem einen Ende hin, je größer ihre Leistungsfähigkeit ist. Auch hier zeigen also die Naturvorgänge das Bestreben, einen möglichst großen Gewinn an Arbeitsleistung zu erzielen. Bei gleicher Affinität aber wird K kleiner, wenn T wächst, die Reaktion also unvollkommen.

Daß die Wärmetönungen nicht das Maß sein können, daß das Berthelotsche Prinzip nicht richtig sein kann (S. 36), zeigt die einfache Überlegung, daß, wenn bei einem Gleichgewicht die eine Reaktion exothermisch ist, die entgegengesetzte endothermisch sein muß: und diese könnte nach dem Berthelotschen Prinzip gar nicht eintreten! Es könnte also nur vollständig verlaufende Prozesse geben. Daß es überhaupt aufgestellt werden konnte, liegt daran, daß eben solche exothermischen, praktisch restlos verlaufenden Vorgänge bei niederer Temperatur sehr häufig sind.

Es hängt also die Lage des Gleichgewichtszustandes von der Differenz der beiden entgegengesetzten Reaktionsgeschwindigkeiten, die Dauer seiner Ausbildung dagegen von der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ab. Diese kann aber durch mannigfache Faktoren sekundär beeinflußt werden. Es können Stoffe, die die Neigung haben, miteinander zu reagieren, dies unter ungünstigen Bedingungen so schwerfällig tun, daß die Reaktion praktisch unendlich langsam verläuft, der Gleichgewichtszustand erst in ungeheuren Zeiträumen erreicht würde. Die Stoffe haben potentielle chemische Energie aufgehäuft, können sie aber nicht ausgleichen, weil Hemmungen vorhanden sind: ganz genau wie die potentielle Energie eines Baches durch ein Stauwehr gehemmt wird, oder die elektrische durch einen nichtleitenden Widerstand.

Es ist also die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion gleich der Affinität, dividiert durch den chemischen Widerstand, genau wie die Intensität des elektrischen Stromes J gegeben ist durch den Quotienten $\frac{E}{W}$: elektromotorische Kraft durch Widerstand. Wenn wir erst einmal die entsprechenden chemischen Größen so genau werden messen können, wie die elektrischen, wird man auch die Reaktionsgeschwindigkeit scharf zahlenmäßig angeben können. Der chemische Widerstand ist indessen noch wenig geklärt. Eins ist sicher, daß er sehr abhängig von der Temp. ist und beim absoluten Nullpunkt = ∞ wird, so daß die Reakt. Geschw. = Null wird. Dann bewegen sich eben die Moleküle nicht mehr, treffen sich nicht, können also auch nicht reagieren.

Unter Umständen sind nun diese Hemmungen der Reaktion so stark, daß die Reaktion trotz der vorhandenen Affinität der beiden Stoffe sich anscheinend überhaupt nicht in Gang setzt. In solchen Fällen müssen wir, um die Reaktion kennen zu lernen, Mittel anwenden, welche sie veranlassen oder auslösen. Namentlich zwei Faktoren sind es, die sehr häufig als veranlassende Mittel einer Reaktion beobachtet werden, nämlich die Lösung und die Wärme. Die in festen Gemischen, mögen sie noch so fein sein, stets noch durch weite Zwischenräume unbeweglich getrennten Moleküle werden in der flüssigen Lösung beweglich und erhalten so die Gelegenheit, aufeinander einzuwirken[1]). So hat der Spruch der alten Chemiker: „Corpora non agunt, nisi fluida“ in vielen Fällen eine Berechtigung.

Das Wasser wirkt außerdem noch häufig reaktionsbeschleunigend durch seine freien Ionen, wie später (S. 60) ausführlicher auseinanderzusetzen sein wird.

Ein nicht minder wichtiger Faktor bei der chemischen Reaktion ist die Wärme. Steigerung der Tem-

[1]) Systeme, in denen alle reagierenden Stoffe in der gleichen Formart vorhanden sind, nennt man homogene, andere (z. B. fest—flüssig) heterogene Systeme.

peratur bewirkt in Gasen und Flüssigkeiten eine schnellere Bewegung der Moleküle, die sich deshalb häufiger treffen können; sie bewirkt ferner häufig eine reichlichere Bildung freier Atome (s. u.). Dadurch steigt also die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar steigt sie mit der Temperatur sehr schnell, so daß Erwärmen ein sehr wirksames Mittel der Reaktionsbeschleunigung darstellt. Auf diese Frage muß indessen noch näher eingegangen werden, um hier ein sehr wichtiges prinzipielles Mißverständnis zu verhüten. Man könnte nämlich meinen, die Zufuhr von Wärme, die eine Reaktion beschleunigt, habe eine innere Verwandtschaft mit der Zufuhr von Wärme, die endothermische Reaktionen begünstigt (S. 37). Und doch sind dies zwei grundverschiedene Dinge.

Nehmen wir zwei Beispiele: Wenn wir Kohle und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bringen, so geschieht gar nichts. Wenn wir dasselbe aber bei hoher Temperatur tun, so vereinigen sie sich zu einer Verbindung C_2H_2, dem Acetylen. Bei dieser Reaktion werden große Mengen Wärme wirklich gebunden; sie sind im Acetylen als potentielle chemische Energie enthalten, und unter gewissen Umständen zerfällt das Acetylen in spontaner Reaktion unter Freiwerden erheblicher Wärmemengen wieder in C und H.

Ganz anders der zweite äußerlich ähnliche Fall. Wenn wir Wasserstoff und Sauerstoff in der Kälte mischen, geschieht anscheinend auch nichts, und wenn wir das Gemisch erhitzen, vereinigen sie sich ebenfalls (zu Wasser, H_2O). Und doch ist hier alles anders. Bei der Vereinigung von H und O wird nicht nur keine Wärme gebunden, sondern vielmehr erzeugt. Das Erwärmen der Mischung dient nur zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Reaktion. Ist diese erst einmal im Gang, so braucht man keine Spur Wärme mehr von außen zuzuführen; im Gegenteil, es geht nun die Reaktion ganz von selbst weiter, indem die spontan gebildete Wärme selbst dafür sorgt, daß die

Geschwindigkeit auf der Höhe bleibt. In der Praxis zeigt sich dies dadurch, daß eine Erhitzung von einem Tausendstel einer Sekunde, ein Funke genügt, um die Reaktion für die Dauer in Gang zu bringen; während die erstgenannte endothermische Reaktion überhaupt sistiert, sobald die Wärmezufuhr aufhört.

Ich hoffe den Unterschied klar gemacht zu haben, daß es sich im zweiten Fall nicht um ein Eingehen von Wärmeenergie in die Reaktion selbst handelt, sondern daß eben hier die Temperatursteigerung nur als ein beschleunigender Faktor fungiert, wie das unter anderen Umständen andere Faktoren sein können.

In vielen Fällen hängt die Reakt.-Geschw. davon ab, wieviel freie Atome einer der reagierenden Molekülarten vorhanden sind. Jedes Molekül hat die Tendenz, in freie Atome zu dissoziieren, so daß auch dabei ein Gleichgewicht auftritt. Die Lage dieses Gleichgewichtes kann sehr verschieden sein. Manche Moleküle sind schon bei niederer Temp. merklich dissoziiert, dann sind reichlich freie Atome vorhanden. Bei anderen ist die Dissoziation bei niederen Temp. ungeheuer klein, sie steigt aber mit der Temp. Deshalb reagieren viele Stoffe erst bei hoher Temp., wo reichlich freie Atome vorhanden sind; für die verbrauchten Atome bilden sich dann nach den Gleichgewichtsregeln immer wieder neue freie Atome, so daß dann die Reaktion ihren Gang weiter geht. Es wirkt also die Erwärmung auch durch Förderung der Bildung freier Atome reaktionsbeschleunigend. Daß freie Atome schneller reagieren, als wenn sie erst einmal zu Molekülen zusammengeschlossen sind, erkennt man z. B. aus der bekannten größeren Wirksamkeit des „Status nascendi".

Arsentrioxyd (As_2O_3) und Wasserstoff (H) reagieren z. B. in der Kälte nicht miteinander. Läßt man aber den Wasserstoff direkt in Berührung mit dem Arsentrioxyd (aus Zink und Salzsäure) entstehen, so resultiert Arsenwasserstoff. Die Erklärung ist folgende: Bei der Einwirkung von Zink auf Salzsäure bilden sich freie Wasserstoffatome. Bevor diese nun sich zu Molekülen zusammenschließen, greifen sie schon das Arsentrioxyd an, da sie

noch frei und reaktionskräftig sind; sind sie erst einmal zu Molekülen vereinigt, so ist die Affinität der Reaktion mit As_2O_3 nicht groß genug, um sie an sich zu reißen.

Analog den freien Atomen wirken die Ionen (S. 54), also mit Elektrizität geladenen Atome. Infolgedessen verlaufen alle Reaktionen zwischen Ionen mit sehr hoher Reakt. Geschw.

Von den sonstigen Umständen, die Einfluß auf die Reakt.-Geschw. haben können, sei hier noch einer erwähnt, weil er große Bedeutung für die Biologie besitzt, nämlich die Katalyse. Unter katalytischen Reaktionen versteht man solche, bei denen die Anwesenheit eines Stoffes — des Katalysators — die Reaktionsgeschwindigkeit sehr erheblich verändern kann (meist vergrößern), ohne daß dieser Stoff scheinbar an der Reaktion beteiligt ist; wenigstens ist er bei Ausbildung des schließlichen Gleichgewichtes in unverändertem Zustande vorhanden; er hat außerdem keinen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichtes.

Solch ein Katalysator für die oben erwähnte Reaktion $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ist z. B. fein verteiltes Platin, das diese Reaktion sehr energisch beschleunigt, auch bei gewöhnlicher Temperatur (s. bei Wasserstoff S. 96).

Solche Katalysatoren sind aber auch die sog. Fermente, Stoffe der belebten Welt, die eine enorme Rolle in der Biologie spielen, indem sie Vorgänge, die für den Ablauf der Lebensvorgänge wesentlich sind, in auffallender Weise beschleunigen (s. in meinem Grundriß der Biochemie).

Die wichtigsten chemischen Reaktionen.

Nach diesen prinzipiellen Auseinandersetzungen wollen wir uns nun die wichtigsten Formen der chemischen Reaktionen klarmachen:

Im wesentlichen können wir folgende Reaktionen als die „typischen“ hinstellen, d. h. als diejenigen, nach deren Schema mehr oder weniger alle verlaufen:

1. Die **Substitution:** Der Ersatz von Atomen oder Atomgruppen durch andere von gleicher Wertigkeit. So kann z. B. das einwertige Chlor durch das einwertige Brom oder aber das einwertige Radikal[1]) OH (Hydroxyl) ersetzt werden; der zweiwertige Sauerstoff durch zweiwertigen Schwefel usw. Namentlich die Metalle können sich so in ihren Salzen vertreten, z. B. Kalium und Natrium, Kupfer und Zink usw. So scheidet z. B. Eisen aus Kupferlösungen das Kupfer ab und setzt sich an seine Stelle,

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu.$$

2. **Oxydation** nennt man die Zuführung von Sauerstoff oder die Entziehung von Wasserstoff[2]): z. B. die Verbrennung von Schwefel zu Schwefeldioxyd:

$$2S + 2O_2 = 2SO_2.$$

3. **Reduktion** ist Entziehung von Sauerstoff oder Zuführung von Wasserstoff: z. B. die Verwandlung der Metalloxyde in Metalle durch Wasserstoff:

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O.$$

4. **Die Salzbildung** aus Basen und Säuren.

Eine absolut scharfe Definition der Begriffe „Base“ und „Säure“ an und für sich ist rein chemisch nicht zu

---

[1]) Unter Radikal versteht man einen Atomkomplex, dessen einzelne Valenzen nicht aneinander gesättigt sind, sondern bei dem eine oder mehrere Valenzen noch frei sind. So ist in dem einwertigen Radikal — OH noch die eine Valenz des Sauerstoffes frei; in dem Radikal = SO_4, das zweiwertig ist, die beiden Valenzen, die sonst in der Schwefelsäure H_2SO_4 Wasserstoff binden usw. Freie Radikale sind nicht existenzfähig.

[2]) Im weiteren Sinne nennt man Oxydationsvorgänge chemische Reaktionen, bei denen die Wertigkeit des Elementes sich erhöht. Wie man z. B. durch wirkliche Sauerstoffzufuhr FeO (Eisenoxydul) zu Fe_2O_3 (Eisenoxyd) oxydiert, so kann man in übertragenem Sinne auch $FeCl_2$ (Eisenchlorür) zu $FeCl_3$ (Eisenchlorid) „oxydieren“, ohne daß dabei Sauerstoff eine Rolle spielt. Auch bezeichnet man den diesem reziproken Prozeß als „Reduktion“ in übertragenem Sinne.

geben; denn wenn man sagt: Eine Base ist eine Oxydationsstufe eines Metalles, die laugenhaft schmeckt und Lackmuspapier[1]) blau färbt; oder: eine Säure ist eine Oxydationsstufe eines Metalloïdes, die sauer schmeckt und Lackmuspapier rot färbt, so ist dies zwar für die meisten Säuren und Basen richtig, aber für manche auch nicht; es gibt Basen und Säuren, die auf Lackmuspapier nicht reagieren, es gibt Metalloïdbasen und Metallsäuren, kurz, diese Definitionen und alle ähnlichen sind unzulänglich.

Versuchen wir, den Begriff Base und Säure von ihrem Vereinigungsprodukt, dem **Salz** aus zu analysieren:

Die **Salzbildung** kann geschehen 1. aus **Basen** und Säuren und 2. aus **Metallen** und Säuren.

Beispiele:

1. $\underset{KOH}{\text{Kalilauge}} + \underset{HCl}{\text{Salzsäure}} = \underset{KCl}{\text{Kaliumchlorid}} + \underset{H_2O}{\text{Wasser}}$

2. $\underset{Zn}{\text{Zink}} + \underset{H_2SO_4}{\text{Schwefelsäure}} = \underset{ZnSO_4}{\text{Zinksulfat}} + \underset{H_2}{\text{Wasserstoff}}$

Eine **Base** ist die Verbindung eines Metalls oder eines Radikals mit der Hydroxyl(-OH)-Gruppe und vermag mit einer Säure unter Abspaltung des Hydroxyls und unter Wasseraustritt ein Salz zu bilden.

Eine **Säure** ist die Verbindung eines Nichtmetalls oder eines Radikals **(Säurerest)**[2]) mit Wasserstoff und vermag mit einer Base unter Wasseraustritt ein **Salz** zu bilden.

Wenn also eine Base und eine Säure zusammentreten, dann muß ein **Salz und Wasser** entstehen. Das Charakteristische bei den Reaktionen der Basen und Säuren ist die Rolle des Wassers: Bei der Zer-

---

[1]) Ein mit dem Farbstoff der Flechte Roccella tinctoria getränktes Papier.

[2]) Fast stets enthält der Säurerest auch Sauerstoff. Nur die Halogenwasserstoffsäuren sind sauerstofffrei (HCl usw.); sowie der nicht hierhergehörige Cyanwasserstoff.

legung wird Wasser aufgenommen; bei der Bildung der Salze aus Säure und Base wird Wasser frei.

Einige Beispiele mögen den Vorgang erläutern: NaCl ist zusammengesetzt aus dem Basenrest Na, der beim Eintritt von Wasser durch die Anlagerung von OH in die Base NaOH übergeht, und dem Säurerest Cl, der durch H in die Säure HCl übergeht.

$$NaCl + H\text{-}OH = NaOH + HCl.$$

Dies ist der einfachste Fall. Etwas komplizierter ist folgender: Schwefelsaures Natrium, Na_2SO_4, besteht aus dem Basenrest Na_2, der nachher, um in die Base NaOH übergehen zu können, $2 \times OH$ braucht, und dem Säurerest SO_4, der ebenfalls, um in Schwefelsäure H_2SO_4 überzugehen, 2H braucht. Hier müssen also zwei Moleküle Wasser eintreten, um das Salz zu sprengen:

$$Na_2SO_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2NaOH.$$

Die beiden Bruchstücke des Salzes (Säurerest und Basenrest) müssen stets gleiche Valenz haben,

$$\left.\begin{matrix} Na-\!-O \\ Na-\!-O \end{matrix}\right\rangle SO_2$$

um sich sättigen zu können. In den Basen resp. Säuren sind eben diese Valenzen durch OH resp. H abgesättigt, die dann bei der Vereinigung sich als Wasser abscheiden:

$$\left.\begin{matrix} Na-(OH) \\ Na-(OH) \end{matrix}\right\rangle + \left.\begin{matrix} (H)\text{-}O \\ (H)\text{-}O \end{matrix}\right\rangle SO_2 = \left.\begin{matrix} Na-O \\ Na-O \end{matrix}\right\rangle SO_2 + 2H_2O.$$

Wir sehen ferner, daß in den Salzen der Wasserstoff der Säuren durch den Basenrest (meist ein Metall) ersetzt ist (Substitution).

Die eigentlichen Reaktionsträger von Säuren und Basen sind die sog. „typischen“ Wasserstoffatome, resp. Hydroxyle, d. h. diejenigen, welche bei der Salzbildung zur Bildung von Wasser benutzt und in diesem abgeschieden werden. Je nach der Zahl dieser „typischen“ Wasserstoffatome gibt es einbasische,

zweibasische, mehrbasische Säuren, nach der Zahl der Hydroxyle einsäurige, zweisäurige, mehrsäurige Basen, z. B.:

NO_2OH einbasisch (Salpetersäure)
$SO_2 < {OH \atop OH}$ zweibasisch (Schwefelsäure)
$NaOH$ einsäurig (Natriumhydroxyd)
$Ca < {OH \atop OH}$ zweisäurig (Calciumhydroxyd).

Bei der Salzbildung muß man unterscheiden zwischen **neutralen Salzen**, d. h. solchen, wo die völlige Verschmelzung von Base und Säure stattgefunden, und unvollkommenen Salzen, wo eine der beiden Parteien ihre Individualität nicht völlig aufgegeben hat. Solche Salze sind nur möglich, wenn die Säure zwei- oder mehrbasisch ist; dann reagiert nur das eine „typische Wasserstoffatom", das oder die anderen nicht. Diese unvollkommenen Salze enthalten noch ein oder mehrere typische Wasserstoffatome, haben also noch sauren Charakter, sie heißen also saure Salze. Es gibt auch Salze, in denen mehr von der Base, als zur Neutralisierung erforderlich, vorhanden ist, die sog. basischen Salze. Einige Beispiele werden dies schnell verständlich machen:

$$SO_2 < {OH \atop OH} + NaOH = SO_2 < {ONa \atop OH} + H_2O$$

Schwefelsäure + 1 Natriumhydrat = saures schwefels. Natron

Das eine typische Säurewasserstoffatom besteht noch, also ist die Salzbildung unvollkommen.

$$SO_2 < {OH \atop OH} + {NaOH \atop NaOH} = SO_2 < {ONa \atop ONa} + 2H_2O$$

Bei Anwendung von 2 Molekülen Natriumhydroxyd reagiert auch dieses zweite H-Atom; es resultiert ein neutrales Salz.

Die allgemeine Darstellungsweise von Säuren und Basen ist die **Zersetzung ihrer Salze**, aus denen man durch verschiedene Mittel je nachdem Säure oder Base freimachen kann.

Z. B. kann man die Säure oder Base durch Verdrängung freimachen, z. B. aus Carbonaten durch H_2SO_4.

Oder man setzt zu dem Salz eine Säure zu, die mit dem Basenrest eine unlösliche Verbindung bildet, dann wird die Säure frei:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3}$$

Ähnlich kann man auch Basen darstellen, z. B.:

$$\underset{\text{Ferrichlorid}}{FeCl_3} + \underset{\text{3 Natronlauge}}{3NaOH} = \underset{\text{3 Na-Chlorid}}{3NaCl} + \underset{\text{Ferrihydroxyd}}{Fe(OH)_3}$$

Näheres s. im Spez. Teil.

Elektrolytische Dissoziation.

Eine wesentliche Klärung und Vertiefung haben unsere Ansichten über Basen, Säuren und Salze durch hochwichtige Theorien erfahren, die namentlich von Arrhenius und Wi. Ostwald aufgebaut sind. Es ist dies hauptsächlich die Theorie der **elektrolytischen Dissoziation** in verdünnten Lösungen. Diese Theorie geht von der längst bekannten Tatsache aus, daß reines Wasser den elektrischen Strom (so gut wie) gar nicht leitet, ebensowenig aber Lösungen z. B. von Zucker, Glycerin usw. Nur Säuren, Basen und Salze machen das Wasser leitend. Dabei tritt aber stets eine chemische Veränderung ein, indem die Salzlösungen zerlegt werden. Infolgedessen bezeichnet man diese Stoffe als Elektrolyte. Schickt man z. B. durch eine Ferrochloridlösung $FeCl_2$ den Strom[1]), so scheidet sich am

[1]) Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß es für diese Betrachtungen, also die Wanderung der Ionen im elektrischen Strom, vollkommen gleichgültig ist, woher dieser Strom stammt. Ob man den Strom anderweitig erzeugt und durch die Lösung hindurchschickt, oder ob er in der Lösung selbst aus vorhandenen elektrischen Potentialdifferenzen entsteht, ist hier ganz ohne Bedeutung (vgl. S. 74): sobald ein Strom durch den Elektrolyten hindurchfließt, treten die hier zu behandelnden, von der Richtung und Stärke des Stromes und von der Natur der Lösung abhängigen Erscheinungen auf.

positiven Pol (Anode) das Chlor, am negativen Pol (Kathode) das Eisen aus. Für die Theorie sehr wichtig war der Befund, daß die Menge dieser ausgeschiedenen Stoffe abhängig ist von der Elektrizitätsmenge, die man hindurchschickt; und zwar in der Weise, daß gleiche Mengen Elektrizität [1]) gleiche Äquivalente ausscheiden; z. B. macht der gleiche Strom aus Ferrochlorid ($FeCl_2$) 35,5 Teile Chlor an der Anode und 56 : 2 Teile Eisen an der Kathode, aus Ferrichlorid $FeCl_3$ auch 35,5 Teile Cl an der Anode, dagegen nur 56 : 3 Teile Fe an der Kathode frei (Wi. Hittorf). Daraus folgerte man weiter, daß schon in der Lösung die beiden Bestandteile der Verbindung mit Elektrizität geladen sein müssen, und zwar das Metall resp. der Wasserstoff, die zum negativen Pol wandern, mit positiver Elektrizität, der Säurerest resp. das Hydroxyl, die zum positiven Pol wandern, mit negativer Elektrizität. Außerdem muß jedes Äquivalent mit der gleichen Menge Elektrizität, aber entgegengesetzten Vorzeichens versehen sein. Diese mit Elektrizität beladenen Atome (resp. Atomkomplexe) bezeichnet man nun als **Ionen,** und zwar die zur Anode wandernden negativ geladenen als Anionen, die zur Kathode wandernden positiv geladenen als Kationen. Man bezeichnet die positive Ladung mit $\cdot$, die negative mit $'$ [2]). Die mehrwertigen Ionen, die mehrere Ladungen aufnehmen, dementsprechend mit $\cdot\cdot$ usw. Bei genauer Untersuchung dieser Erscheinung kam Arrhenius zu der Überzeugung, daß nicht erst der Strom die Sprengung der Salzmoleküle bewirke, sondern daß in genügend verdünnten Lösungen die Teilung schon aus freien Stücken sich vollzieht, daß in verdünnten Lösungen keine Salze, sondern deren elektrisch geladene Bruchstücke, ihre Ionen, sich finden. Wenn man also festes KCl in Wasser bringt, so tritt spontan

---

[1]) 96540 Coulombs (S. 231) pro Grammäquivalent für O = 16.
[2]) Häufig auch mit $+$ resp. $-$, z. B. H^+ und Cl^-.

ein Zerfall in die Atome K und Cl ein, die sich sofort unter Zerlegung neutraler Elektrizität (Neutron) aufladen und dadurch zu Ionen werden. $KCl + \oplus\ominus = K^{\cdot} + Cl'$[1]) So enthält eine sehr verdünnte Chlorkaliumlösung keine KCl-Moleküle, sondern die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl'.

Den Einwurf, daß freie Kaliumatome resp. Chloratome sich im Wasser nicht halten könnten, widerlegt die Theorie durch die elektrischen Ladungen der Ionen, die ihre chemische Affinität so verändern, daß eben das Kaliumion nicht das Wasser so zersetzt, wie es das Kaliumatom (ohne elektrische Ladung) tut. Es ist eben das Ion eine Art Verbindung des Atoms mit dem elektrischen Teilchen, dem „Elektron", hat deswegen andere Eigenschaften und wird auch anders geschrieben. Die elektrischen Ladungen der Ionen ziehen sich gegenseitig mit sehr großen Kräften an, so daß die beiden Ionenarten dadurch fest aneinandergekettet sind, sich nicht trennen können, und deshalb in vielen Eigenschaften wie komplette Moleküle imponieren.

Dieselben Gesetze gelten für Basen und Säuren. Die „Säuren" bestehen aus einem negativen Anion + $H^{\cdot}$, die „Basen" aus einem positiven Kation + OH'; und sie werden bei genügender Verdünnung ebenfalls in diese Ionen gespalten. So zerfällt z. B. HCl in die beiden Ionen $H^{\cdot}$ und Cl'; H_2SO_4 in die Ionen $2H^{\cdot}$ und SO_4"; KOH in die Ionen $K^{\cdot}$ und OH'. Anderseits besteht die Salzbildung in der Hauptsache darin, daß sich die Hydroxylionen der Base mit den $H^{\cdot}$-Ionen

[1]) Bei der ersten Reaktion, Zerlegung des Moleküls in Atome, wird Energie verbraucht, bei der zweiten, Verbindung der Atome mit Elektronen, Energie abgegeben: als Wärme ausgedrückt ist die Differenz beider Energiemengen ersichtlich gleich der positiven oder negativen Lösungswärme (S. 66) des Elektrolyten in viel Wasser. Die Neutralisationswärme besteht bei starken Basen und Säuren in verdünnter Lösung, wenn alle Ionen frei sind, nur aus der Bildungswärme von $H^{\cdot} + OH'$ zu Wasser (s. o.), ist deshalb stets gleich (13600 cal.). Bei schwachen Säuren resp. Basen, wo erst eine Umwandlung in Ionen im Laufe der Reaktion nötig ist, sind die Zahlen verschieden, weil eben die Ionisierungswärme dazutritt, die positiv oder negativ sein kann.

der Säure zu größtenteils nicht dissoziiertem Wasser verbinden (vgl. S. 60), nach der Gleichung $R'H^{\cdot} + Me^{\cdot}OH' = R'Me^{\cdot} + H_2O$. Die meisten Reaktionen der anorganischen Chemie, soweit sie in Lösungen vor sich gehen, sind Ionenreaktionen. Wenn sich z. B. Silbernitrat mit Chlornatrium umsetzt, so treten dabei die Ionen $Ag^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, NO_3' und Cl' in Aktion, deren Gleichgewicht eben dadurch gestört wird, daß die beiden Ionen $Ag^{\cdot}$ und Cl' sich unter Ausgleich ihrer entgegengesetzten elektrischen Ladungen zu unlöslichem AgCl vereinigen und ausfallen: $Ag \oplus + Cl \ominus = AgCl + \oplus \ominus$.

Diese Theorie gibt uns ferner eine Definition des Begriffes der „Stärke“ von Basen und Säuren. Wenn man nämlich eine gleiche Anzahl von Molen (S. 28) in derselben Menge Wasser löst, so bilden nicht alle Säuren resp. Basen darin dieselbe Menge Ionen. Der Zerfall eines Säuremoleküls SH in seine Ionen S' und $H^{\cdot}$ ist eine Reaktion, die ebenfalls ein Gleichgewicht besitzt, das außer von der Verdünnung auch von der spezifischen Natur abhängt. In einer Verdünnung, bei der z. B. Salzsäure schon fast völlig dissoziiert ist, fast nur noch aus $H^{\cdot}$ und Cl' besteht, ist Essigsäure noch sehr wenig gespalten. Da nun nach dem Massengesetz der Grad der chemischen Wirkung von der aktiven Masse (s. S. 39) abhängt, hier aber eben die Konzentration der Ionen die aktive Masse darstellt, so wirken ceteris paribus die stark dissoziierten Säuren resp. Basen „stärker“. So ist Salzsäure „stärker“ als Essigsäure.

Die „Stärke“ einer Base und Säure ist demnach bei gleicher Verdünnung abhängig von ihrem „Dissoziationsgrad“, d. h. von ihrem Gehalt an freien H^+-Ionen bei Säuren, OH^--Ionen (Hydroxylionen) bei Basen, im Verhältnis zur undissoziierten Verbindung[1]).

[1]) Dieses Verhältnis ist nach dem Massengesetz für jeden Elektrolyten ceteris paribus eine Konstante. Man schreibt also

Wir haben also in dieser Anschauung eine präzisere Umformung der oben gegebenen Darstellung, daß für die Säuren das H, für die Basen das OH charakteristisch ist. Von der Stärke der Säuren und Basen hängt ferner der Dissoziationsgrad ihrer Salze ab: nur die Salze starker Basen und starker Säuren, wie z. B. KCl, Na_2SO_4, sind stark in Ionen zerfallen, essigsaures Ca z. B. aber erheblich weniger.

Neutrale Elektrolytlösungen sind also im Gleichgewicht und bleiben es bei Zusatz von Wasser oder anderen neutralen Elektrolytlösungen, solange alle Ionen im freien Zustande vorhanden sind. Wenn man also zu einer völlig dissoziierten Kaliumchloridlösung Natriumnitratlösung zufügt, ändert sich gar nichts; die vier Ionenarten $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl' und NO_3' bleiben unverändert in Lösung. Sobald aber bei diesen Mischungen Ionen zusammenkommen, welche die Neigung haben, zu undissoziierten Komplexen zusammenzutreten, wird das Gleichgewicht gestört, und es bildet sich ein neues Gleichgewicht aus zwischen den beteiligten Ionen und dem neutralen Komplex. Die anderen Ionen bleiben dabei aber ganz unbeteiligt. Wenn ich also in eine Lösung, die Silberionen und Salpetersäureanionen, $Ag^{\cdot}$ und NO_3' enthält, $K^{\cdot}$ und Cl' bringe, so stellt sich zwischen $Ag^{\cdot}$ und Cl' eine Reaktion her, die zu undissoziiertem, weil unlöslichem AgCl führt. Da dieses also unlöslich ausfällt, so wird das Gleichgewicht immer wieder gestört, bis alle Ag- resp. Cl-Ionen völlig

---

die Dissoziationskonstante einer Säure: $\frac{(S')\,(H^{\cdot})}{SH} = k$, wobei S' das Säureanion, SH die undissoziierte Säure ist. Die Ionenkonzentrationen drückt man in Gramm-Ionen pro Liter aus: $(H^{\cdot}) = 10^{-1}$ ist also = 1 Gramm-Ion Wasserstoff auf 10 Liter, $(H^{\cdot}) = 10^{-2}$ 1 gr-Ion auf 100 Liter usw. Da HCl praktisch fast völlig dissoziiert ist, so entspricht $(H^{\cdot}) = 10^{-2}$ fast genau einer Salzsäure von 1/100 Normal = 0,365 g HCl im Liter Wasser. Genau so schreibt man die Basendissoziationskonstante

$$\frac{[B^{\cdot}]\,[OH']}{BH} = k.$$

verschwunden sind. Es ist eben die Geschwind.-Konst. der Reaktion $Ag^{\cdot} + Cl' \leqq AgCl$ in der Richtung von links nach rechts sehr groß, während die Neigung des festen AgCl, wieder in Ionen zu zerfallen, praktisch = Null ist[1]). Ist aber ein solcher Komplex nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich, so bleibt eben ein Teil der entsprechenden Ionen in Lösung; oder es bildet sich, was auch vorkommt, ein löslicher, aber nicht dissoziierter Komplex: in jedem Fall kann man stets einen deutlichen Gleichgewichtszustand finden, der in allen Punkten dem Massengesetz entspricht[2]).

Mit diesen Befunden ist aber auch der Ausgangspunkt der Theorie, die Stromleitung in Flüssigkeiten, aufgeklärt. Soll ein elektrischer Strom in einer Lösung[3]) wirken können, so ist die selbstverständliche Vorbedingung, daß er überhaupt durch das Medium hindurchpassieren kann. Es

---

[1]) Das ist also die einfache Formulierung des S. 42 gegebenen Beispiels für das Massengesetz. Ganz analog läßt sich der andere Fall, der Austreibung der Kohlensäure, schreiben. Das Ion der Kohlensäure, CO_3'', hat die Eigenschaft, sobald es mit H-Ionen zusammentrifft, mit diesen die sehr schwach dissoziierte Kohlensäure H_2CO_3 zu geben, die ihrerseits wieder in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt. Wenn man also zu einer Lösung von $2Na^{\cdot}$ und CO_3'' die Ionen $2H^{\cdot}$ und SO_4'' bringt, so reduziert sich die Formulierung der Reaktion wieder auf die beiden beteiligten Ionenarten, nämlich $CO_3'' + 2H^{\cdot} \leqq CO_2 + H_2O$, während $Na^{\cdot}$ und SO_4'' ganz außer Betracht stehen.

[2]) Als Beispiel für das partielle Ausfallen sei die Fällung von Natriumsulfat mit Calciumchlorid genannt. Ein Teil der $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4''-Ionen vereinigt sich zu einem Niederschlag von Calciumsulfat, ein anderer bleibt in Lösung, so daß jedenfalls $Na^{\cdot}$ und Cl' überwiegt. Als Beispiel für die Bildung undissoziierter Komplexe in der Lösung sei die Bildung von Essigsäure aus ihrem gut dissoziierten $Na^{\cdot}$-Salz durch HCl genannt, da hierbei z. T. undissoziierte Essigsäure entsteht (S. 56). Es können sich auch beim Zusammentreffen einfacherer Ionen komplexe Ionen bilden, z. B. das der Platinchlorwasserstoffsäure $PtCl_6''$ (S. 221). Auch dann treten natürlich stets Gleichgewichte auf.

[3]) Nicht zu verwechseln mit dem Strom in metallischen Leitern, der keine chemischen Wirkungen ausübt, und dessen Wesen noch unbekannt ist.

können aber nur durch solche Lösungen Ströme hindurchgehen, die Ionen enthalten. Nur diese leiten, weil eben der elektrische Strom nichts anderes ist als die Fortbewegung der an die Ionen gebundenen elektrischen Massen. Die positive Elektrizität wird von der Kathode angezogen, die negative von der Anode, und so entsteht der Strom. Sind keine Ionen vorhanden, so entsteht eben gar kein Strom, die Flüssigkeit ist ein Nichtleiter. Sind sehr wenig Ionen vorhanden, wie bei ganz reinem Wasser, ist die Leitfähigkeit[1]) fast gleich Null.

Die Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Elektrolytlösung hängt also zunächst ab von der Konzentration der Lösung η (Anzahl der Gramm-Äquivalente pro cm^3). Reduziert man auf die gleiche Konzentration, so ist $\frac{\varkappa}{\eta}$ die molekulare Leitfähigkeit Λ.

Bei gleicher Konzentration hängt dann die Leitfähigkeit Λ noch ab von dem Gehalt an freien Ionen im Verhältnis zu den Gesamtmolekülen, dem Dissoziationsgrad α, es ist also $\Lambda = K \cdot \alpha$, wobei K einen Proportionalitätsfaktor darstellt (s. u.). Wird nun bei sehr starker Verdünnung die Dissoziation vollkommen, also $\alpha = 1$, so wird $\Lambda_\infty = K$, dem konstanten Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit. Da ferner $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha$, so kann man durch Ermittelung der molekularen Leitfähigkeit bei verschiedenen Konzentrationen den Gehalt an freien Ionen bestimmen.

Der Proportionalitätsfaktor K hängt von verschiedenen Momenten ab, so von der Temperatur. Außerdem aber enthält er als Wichtigstes die spezifische Leitfähigkeit der verschiedenen Elektrolyte, je nach ihrer chemischen

---

[1]) Leitfähigkeit ist der reziproke Wert des elektr. Widerstandes. Wenn also eine Substanz in der Längeneinheit (1 cm) und Querschnittseinheit (1 cm^2) den Widerstand 1 Ohm (S. 231) leistet, ist ihre Leitfähigkeit auch $= 1$. Da die Stromintensität bei gleichem Widerstand nur von den elektromotorischen Kräften abhängig ist, so wird natürlich auch die Stromgeschwindigkeit in den Leitern davon abhängen, worauf ein für allemal hingewiesen sei.

Natur. Die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyte ist sehr verschieden, weil die Wanderungsgeschwindigkeit der verschiedenen Ionen, die ja ceteris paribus entscheidend für den Stromtransport ist, verschieden ist. Bei sonst völlig gleichen Bedingungen, gleicher Konzentration, gleichem Ionisationsgrad usw., bleibt also immer noch ein von der chemischen Natur der Lösung abhängiger Faktor, der die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bedingt und damit die Leitfähigkeit. Nennt man U die Beweglichkeit der positiven, V der negativen Ionen, so ist bei totaler Dissoziation Λ_∞ direkt proportional $U + V$. Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist also gleich der Summe der Leitfähigkeiten seiner Ionen. Bei weitem am schnellsten wandern die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen. Deshalb haben Säuren und Basen die größte molekulare Leitfähigkeit.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hängt — bei gleicher elektromotorischer Kraft natürlich — ihrerseits wieder von dem Widerstand in der Lösung ab, der Reibung der Ionen gegen das Wasser. Um diese zu überwinden, ist Arbeit nötig, die auch von dem elektrischen Strom geleistet wird und z. T. durch Reibung in Wärme übergeht (Joulesche Wärme). Deswegen nehmen die Lösungen bei Stromdurchleitung an Temperatur zu.

Von den zahlreichen wichtigen Folgerungen, die man aus dem Gesetz der elektrolytischen Dissoziation ziehen kann, sei hier nur noch auf einen einzigen Punkt hingewiesen, das ist nämlich die Frage nach der Bedeutung des Wassers bei all diesen Vorgängen. Daß die elektrolytische Dissoziation von der Wassermenge oder mit anderen Worten von der Konzentration insofern abhängig ist, als sie nur in sehr verdünnten Lösungen dem Maximum zustrebt, ist bereits erwähnt. Es muß aber noch darauf hingewiesen werden, daß auch das Wasser selbst, also die Verbindung der beiden wichtigsten Ionen, des Wasserstoffs $H^{\cdot}$ und des Hydroxyls OH', nicht gänzlich undissoziiert ist. Es herrscht auch hier ein Gleichgewicht (S. 40)

$$\frac{C_{OH} \cdot C_H}{C_{H_2O}} = K.$$

Auch in reinstem Wasser finden sich sowohl freie Wasserstoff- als auch freie Hydroxylionen, und zwar, da eben das Wasser eine völlig neutrale Verbindung darstellt, in gleicher Menge. Und zwar beträgt bei reinem Wasser bei 18° C. die Konzentration der beiden Ionen rund je 10^{-7} (1 Zehnmillionstel Gramm-Ion pro Liter). Damit ist also weiterhin gesagt, daß auch jede neutrale Salzlösung außer den eigenen ihr zukommenden Ionen auch noch Wasserstoff- und Hydroxylionen in der angegebenen Konzentration enthält. Setzt man aber zu dem reinen Wasser eine gewisse Menge Säure oder Alkali, so wird die relative Menge der beiden Ionen in der wäßrigen Lösung so verschoben, daß bei Zusatz von Säure natürlich mehr Wasserstoff-, bei Zusatz von Alkali mehr Hydroxylionen in dem Wasser vorhanden sind. Dabei gilt aber als Folgerung aus dem Massenwirkungsgesetz, daß stets auch immer die andere Ionenart vorhanden ist, und zwar in einer Menge, daß das Produkt aus $H' \times OH'$ immer dasselbe ist wie das Produkt der beiden Ionenarten in reinem Wasser, nämlich 10^{-14}, da $C_{OH} \cdot C_H$ konstant ist. Hat man also die Lösung einer Säure in Wasser und zwar mit einer Wasserstoffionenkonzentration von 10^{-3}, so hat dasselbe Wasser einen Gehalt an Hydroxylionen von 10^{-11} usw.

Wegen seines geringen Gehaltes an freien Ionen wirkt das Wasser, wie wir bereits S. 46 gesehen haben, sehr häufig veranlassend auf Reaktionen, die sonst sehr träge eintreten.

Daß bisweilen winzige Mengen Wasser, z. B. die Feuchtigkeit der Luft, ausreichen, um Reaktionen zu veranlassen, kommt daher, daß sich durch die Reaktion selbst immer wieder neue Ionen bilden können.

Gasgesetze und Theorie der Lösungen.

Ein Gas nimmt jeden ihm dargebotenen Raum ein. Es verbreitet sich so lange, bis es an die für das Gas undurchlässige Wand des Gefäßes stößt. Infolgedessen übt es auf diese Wand einen Druck aus. Dieser Druck wird nach der kinetischen Theorie der Gase dadurch

hervorgerufen, daß sich die Moleküle des Gases in ständiger fortschreitender Bewegung befinden, bis sie irgendwo anprallen und zurückgeworfen werden. Der Druck hängt ab erstens von der Menge der Moleküle und zweitens von ihrer Geschwindigkeit, die wieder von der Temperatur abhängt, nicht von der speziellen Natur der Moleküle. Deshalb verhalten sich alle Gase gegen Druck und Temperatur gleich, weil sie alle im gleichen Raum die gleiche Anzahl Moleküle besitzen (S. 25). Erhöht man also die Temp., so steigt der Gasdruck damit proportional und kann unter Umständen die Wand des Gefäßes sprengen (Explosion von Kesseln usw.).

Näheres über die Gasgesetze soll hier nicht gegeben werden (vgl. a. S. 68). Was diese Prinzipien für den Biologen so ungemein wichtig macht, ist aber, daß man sie in allen Grundlagen auf das Verhalten der Stoffe in Lösungen übertragen kann. Es ist dies die fundamentale Theorie der Lösungen, die wir dem Genie J. H. van't Hoffs verdanken. Wenn wir einen Stoff in Wasser lösen, so verhalten sich in dieser Lösung die Moleküle genau wie Gasmoleküle, d. h. sie verbreiten sich auch nach allen Richtungen hin und üben einen Druck aus, den man als den **osmotischen Druck** bezeichnet. Diese Erscheinungen spielen in der lebenden Welt eine ungemein wichtige Rolle. Ihre wichtigsten Teilprobleme seien hier angedeutet: Bringt man eine Lösung mit einer anderen in Berührung, z. B. durch Überschichten, so wandern die gelösten Moleküle kraft ihres Bewegungstriebes in die andere Lösung ein, bis ein Gleichgewicht eingetreten ist: sie diffundieren. Ist die eine Flüssigkeit aber von der anderen durch eine Membran getrennt, die zwar für Wasser, nicht aber für den gelösten Stoff durchgängig ist (semipermeable Membran), so geschieht folgendes: Es besteht ein Ungleichgewicht, das dadurch ausgeglichen werden soll, daß der Stoff zum Wasser, das Wasser zu dem Stoff wandern möchte. Das erstere geht nicht, weil die Mem-

bran den Stoff nicht durchläßt, folglich geht nur das Wasser durch die Membran in die Lösung hinein, bis Gleichgewicht erreicht ist. Das bekannteste Beispiel ist eine Pflanzenzelle, die Zucker enthalten mag. Legt man sie in reines Wasser, so dringt dies in die Zelle ein und macht sie aufquellen. Solche osmotischen Erscheinungen spielen neben denen der eigentlichen Diffusion der Stoffe selbst durch Membranen, welche sie passieren können, in der Physiologie eine sehr große Rolle.

Genau wie bei den Gasen ist dieser Druck abhängig von der Anzahl der Moleküle und ihrer Geschwindigkeit, bei gleicher Temperatur also nur von der Anzahl. Daraus folgt die ungemein wichtige Erweiterung des Avogadroschen Gesetzes, daß auch in Lösungen gleiche Anzahl von Molekülen den gleichen Druck, hier also den osmotischen Druck ausüben. Bei gleicher Substanzmenge (in g) in derselben Menge Lösungsmittel muß also der osmotische Druck abhängen von der Molekulargröße (um so kleiner sein, je größer das Molekül), und in der Tat kann man aus der Messung des o. D. von Lösungen entweder direkt oder auf dem Umwege der vom o. D. abhängigen Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösungen (Kryoskopie), oder der Erhöhung des Siedepunktes (Ebullioskopie) das Mol.-Gew. der gelösten Stoffe berechnen.

Eine scheinbare Ausnahme führte zur Entdeckung eines weiteren Grundgesetzes. Man fand nämlich bald, daß bei Salzen die Sache durchaus nicht stimmt, wohl aber z. B. für Zucker. Bei Salzen ist nämlich der o. D. viel größer, als er nach der Anzahl der Mol. sein sollte. Gerade diese Tatsache nun führte Arrhenius zu seiner Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Salze in verdünnter wäss. Lösung (S. 53). Es sind eben immer mehr Ionen in der wässerigen Lösung, als man bei Nichtelektrolyten (z. B. Zucker) Moleküle zählen würde. Anstatt n Moleküle KCl sind eben n Ionen $K^{\cdot}$ und n Ionen Cl' in der Lösung, und infolgedessen ist der o. D. doppelt so groß,

als dem Mol.-G. des KCl entsprechen würde, bei Natriumsulfat, das aus 2 $Na^{\cdot}$ und 1 SO_4'' besteht, dreimal so groß usw.

Diese ganz oberflächlichen Andeutungen sollen nur darauf hinweisen, wie unendlich wichtig dieses Grenzgebiet gerade für den Biologen ist. Denn solche osmotischen Prozesse finden ständig an jeder lebenden Zelle statt (s. in meinem Grundriß der Biochemie).

Thermochemie.

Wir haben schon S. 37 darüber gesprochen, daß bei den allermeisten chemischen Reaktionen Wärmemengen umgesetzt werden, daß bei manchen Reaktionen Wärme gebunden wird, um chemische Energie zu bilden (endothermische Reaktionen), bei anderen Wärme frei wird auf Kosten chemischer Energie (exotherme Reaktionen). Nur in wenigen Fällen verlaufen spontan eintretende chemische Prozesse ohne jede Wärmeverschiebung. So gibt es z. B. einige Kombinationen galvanischer Elemente, bei denen ohne Wärmeumsatz auf Kosten chemischer Energie elektrische gebildet wird (S. 75). Von diesen wenigen Fällen abgesehen, sind also fast alle chemischen Vorgänge von Wärmeerscheinungen begleitet, und so ist es wohl ohne weiteres ersichtlich, daß die Messung solcher Wärmeumsetzungen für die Lehre von den chemischen Vorgängen von großer Bedeutung ist.

Für die Messung der Wärmesummen einer chemischen Reaktion benutzt man im Prinzip stets dieselbe Methode. Man läßt nämlich den Vorgang in einem geschlossenen Gefäß vor sich gehen, das keine Volumveränderungen und damit keine äußere Arbeit zuläßt, und das von einer bekannten Menge Wasser von einer bekannten Temperatur umgeben ist. Dann läßt man den Vorgang sich abspielen und mißt die Temperaturveränderung des Wassers. Da die Menge des Wassers bekannt ist, so kann man aus seiner Temperatur-

veränderung berechnen, wie viel Calorien (s. S. 232) der Vorgang an das Wasser abgegeben oder aus dem Wasser aufgenommen hat (Calorimetrie).

Wenn man also mit dieser Methode bei einem chemischen Vorgang unter Ausschaltung jeder anderen Energieumsetzung (äußere Arbeit, Elektrizität usw.) die Abgabe oder Aufnahme der Wärmeenergie mißt, so nennt man diese Verschiebung die positive oder negative **Wärmetönung** der Reaktion. Denselben Wert gewinnt man offenbar, wenn der Vorgang zwar irgendwelche andere Arbeit leistet oder verbraucht, diese aber bekannt und ebenfalls in Cal. ausdrückbar ist. Dann addiert man diese (positive oder negative) Zahl zu der reinen Wärmeverschiebung und erhält ebenso die Wärmetönung[1]). Die Wärmetönung ist also nicht etwa die bei irgendeinem Vorgang neben anderen Umsetzungen umgesetzte Wärme, sondern die Umsetzung der Gesamtenergie, ausgedrückt als Wärme in Cal. In der Formel $U = A - Q$ (S. 4) ist die Wärmetönung also nicht Q, sondern U. Nur wenn eben A = Null, dann ist U zahlenmäßig $= -Q$. (Das Vorzeichen von U hängt natürlich davon ab, ob Wärme aufgenommen wird, $+Q$, oder abgegeben, $-Q$.) Die Wärmetönung chemischer Prozesse wird zur Unterscheidung von anderen Verschiebungen der Gesamtenergie häufig als q bezeichnet, und zwar $+q$ bei der Abgabe (positive Wärmetönung).

Die Wärmeumsetzungen treten bei den verschiedenartigsten chemischen Reaktionen auf, auch bei solchen einfachster Natur. So geht z. B. die Auflösung eines

---

[1]) Hierfür ein Beispiel. Löst man ein Grammatom Zink (65,4 g) in Schwefelsäure bei 20^0, so bilden sich bei 760 mm Druck erstens 34200 cal. Wärme. Außerdem werden aber 2 g Wasserstoff gebildet, die zur Überwindung des Atmosphärendruckes eine Arbeit leisten müssen, die für ein Mol RT beträgt oder (S. 232) 2 T. cal. Wenn T = 293, ist also die Arbeit 586 cal. Es beträgt also die Wärmetönung der Reaktion $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 : 34200 + 586 = 34786$ cal.

Salzes oder eines anderen festen Stoffes in Wasser sehr häufig mit Wärmeerscheinungen positiver oder negativer Art einher, die man als Lösungswärme bezeichnet. Ferner gibt es eine Neutralisationswärme, die auftritt, wenn man Säuren und Basen sich vereinigen läßt (vgl. S. 55). Einer der wichtigsten Fälle, und zwar gerade für den Biologen, ist die sogenannte Verbrennungswärme, die für jede Kohlenstoffverbindung und darum auch für die tierischen Nährstoffe eine konstante Größe ist. Verbrennung ist im chemischen Sinne eine Vereinigung mit Sauerstoff; wir können also von einer Verbrennungswärme im weiteren Sinne bei allen Stoffen sprechen, die sich mit Sauerstoff vereinigen. Der Vorgang ist z. B. beim Wasser folgendermaßen: Um das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu trennen, müssen wir die Affinität der Elemente überwinden und brauchen dazu eine gewisse Menge von Energie. Diese kann z. B. in Form von Wärme zugeführt werden. Diese Energiemenge läßt sich nun in Kalorien ausdrücken und ist als chemische Energie in den neugebildeten Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Hebt man nun die beiden entstandenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff in der Kälte in gemischtem Zustande auf, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wiedervereinigung der beiden eine unendlich langsame. Es geschieht scheinbar gar nichts, und die aufgehäufte Energie bleibt erhalten. Wenn wir aber z. B. durch einen Funken den Wasserstoff in Brand setzen, so vereinigt er sich mit außerordentlicher Schnelligkeit mit dem Sauerstoff und gibt die aufgehäufte chemische Energie wieder ab. Wenn wir diesen Vorgang so leiten, daß dabei gar keine äußere Arbeit (Volumänderung) entsteht, so ist die entstandene Wärmeenergie genau gleich der Energie, die wir vorher aufwenden müssen, um den Wasserstoff aus dem Wasser abzuscheiden. Damit ist also der Kreislauf geschlossen und die aufgespeicherte Energie wieder zurückgegeben. Wenn man

dagegen die Verbrennung des Wasserstoffes dazu benutzt, um andere Energien A zu erzeugen, so ist natürlich die zurückgegebene Wärmemenge — Q um A kleiner als die zuerst bei der Zersetzung des Wassers aufgenommene.

Wie S. 36 erwähnt, hat man lange Zeit geglaubt, daß die Wärmetönung eines chemischen Prozesses ein Maß für seine Affinität ist, daß stets diejenigen Prozesse auftreten, bei denen die entstehende Wärmetönung q das Maximum erreicht. Wir haben dort auch schon darauf hingewiesen, daß dieses Berthelotsche Prinzip nicht als ein Naturgesetz anzusehen ist, da nicht die Abnahme der Gesamtenergie als solche das Maß der Affinität darstellt, sondern vielmehr die bei einem Vorgang maximal zu leistende äußere Arbeit, also die Abnahme der freien Energie. Da trotzdem das Berthelotsche Prinzip immer noch häufig in seiner Bedeutung überschätzt wird, so seien diese Zusammenhänge noch etwas näher erläutert. Das ist für den Biologen schon deswegen wichtig, weil die ganze Stoffwechsellehre vorläufig noch mit dem Berthelotschen Prinzip rechnet, was freilich, wie wir unten sehen werden, keinen wesentlichen Fehler involviert.

Diese Betrachtungen müssen von der Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der chemischen Stoffe ausgehen. Dies sagt aus, daß man verschiedenen Stoffen verschieden große Wärmemengen zuführen muß, um ihre Temp. um einen Grad C. zu erhöhen (S. 29).

Die spezifische Wärme ist aber keine einfache Funktion, sondern setzt sich aus mehreren zusammen. Am klarsten sind die Verhältnisse bei den Gasen. Wenn man einem Gas soviel Wärme zuführt, daß seine Temperatur um 1^0 steigt und zwar so, daß sein Volumen konstant bleibt, also nur sein Druck sich ändert, so findet man die spez. Wärme für konstantes Volum $= c_v$. Wenn man aber den Druck konstant erhält, so daß das Gas sich bei Wärmezufuhr ausdehnt, so wird auf Kosten der Wärme noch eine Arbeit geleistet, die der Volumvergrößerung gegen

den Druck proportional ist. Der Wärmewert dieser Arbeit ist pro Mol = R, der Gaskonstante (2 cal., S. 232). Die spez. W. bei konstantem Druck c_p ist also stets um 2 cal. pro Mol größer als die bei konstantem Volumen, $c_p - c_v = R$.

Andererseits läßt sich aus der kinetischen Gastheorie für ideale Gase berechnen, daß pro Mol $c_v = {}^3/_2\ R = 3$ cal. ist, und zwar konstant für jede Temperatur. Daraus folgt, daß $c_p = 5$ cal. und das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$ für solche Gase konstant = ${}^5/_3 = 1{,}667$ sein müßte. Diese Annahme ist aber nur für einatomige Gase experimentell bestätigt worden, z. B. Argon, Quecksilberdampf. Für alle anderen Gase, die mehratomige Moleküle enthalten, wird $\frac{c_p}{c_v}$ kleiner. Daraus folgt eine wichtige Erkenntnis des Wesens der sp. W. in Gasen. Die Konstanz von c_v war nur unter der Annahme berechnet, daß die zugeführte Wärmeenergie ganz ausschließlich als Beschleunigung der fortschreitenden Bewegung der Moleküle (S. 61) auftritt. Das ist aber nur für einatomige Gase zulässig, denn in mehratomigen Molekülen finden noch rotierende usw. Bewegungen[1]) statt, für deren Steigerung nunmehr ebenfalls ein Teil der zugeführten Wärme verbraucht wird, so daß c_v ganz andere höhere Werte annimmt; und da c_p immer um 2 cal. größer ist, so wird der Wert $\frac{c_p}{c_v}$ immer kleiner und strebt bei vielatomigen Gasen dem Werte 1 zu. Ähnlich wie Gase mit mehratomigen Molekülen verhalten sich Flüssigkeiten. Außerdem ist aber die spez. W. der gewöhnlichen Gase und der Flüssigkeiten von der Temperatur abhängig, da die Temperatur die inneren Bewegungen im Molekül in nach der chemischen Struktur verschiedener, bisher unbekannter Weise beeinflußt.

Es ist also bei Gasen und Flüssigkeiten die spez. W.

---

[1]) Daß solche nicht fortschreitenden Bewegungen bei einatomigen Gasen nicht vorhanden sind, erklärt die neue Wärmetheorie von Planck (Quantentheorie), auf die ich nicht eingehen kann.

von dem speziellen Bau der Moleküle und von der Temp. abhängig. Wenn also zwei Stoffe unter Bildung zweier anderer Stoffe reagieren, so können die entstehenden Stoffe eine andere sp. W. haben als die Ausgangsstoffe. Daraus ergibt sich aber eine Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur. Denn wenn die entstehenden Stoffe eine größere sp. W. haben als die Ausgangsstoffe und dieser Unterschied mit steigender Temp. anwächst, so werden sie zur Aufrechterhaltung ihrer Temp. eine größere Wärmemenge zurückhalten, als vorher die Ausgangsstoffe, die Wärmetönung (das ist die kalorimetrisch nachweisbare abgegebene Wärme) wird also bei zunehmender Temp. sinken, und umgekehrt steigen, wenn die entstehenden Stoffe eine geringere sp. W. haben. Das wird auch durch die Erfahrung bestätigt.

Daraus ergibt sich als sehr wichtige Folgerung die Ungültigkeit des Berthelotschen Prinzips auf Grund einer einfachen mathematischen Überlegung. Nach der S. 10 gegebenen Formulierung des II. Hauptsatzes ist $A - U = T\frac{dA}{dT}$[1]). Wäre nun U gleich A, $A - U$ also = Null, so wird $\frac{dA}{dT}$ oder $\frac{dU}{dT}$ = Null. $\frac{dU}{dT}$ ist aber nichts anderes als der Ausdruck der Änderung von U mit der Änderung von T; wäre $\frac{dU}{dT}$ also Null, so wäre die Wärmetönung unabhängig von der Temperatur, was, wie erwähnt, für die meisten Reaktionen nicht zutrifft. Aus der gleichen Formel folgt aber weiter die wichtige Konsequenz, daß für T = Null auch $A - U$ = Null wird, also beim absoluten Nullpunkt tatsächlich maximale Arbeit = Wärmetönung wird, d. h. das Berthelotsche Prinzip streng gilt (s. a. Anm. S. 76).

Bei festen Körpern liegen die Dinge anscheinend ganz anders. Ihre sp. W. wird in der Hauptsache durch die

[1]) Bei dieser Schreibweise ist zu beachten, daß hier U die Abnahme der Gesamtenergie ist, also auch die Wärmetönung, A die maximale Arbeit der Reaktion (S. 4 Anm.).

Atomwärme (S. 29) der beteiligten Elemente — additiv — bedingt. Deswegen kann die sp. W. der entstehenden Stoffe keine (wesentlich) andere sein, als die der Ausgangsstoffe, weil ja dieselben Atome darin sind, und in der Tat ist die Wärmetönung bei der Umsetzung fester Körper fast unabhängig von der Temp. Im übrigen hängt auch die sp. W. der festen Stoffe sehr von der Temp. ab.

Man nimmt an, daß die Wärme in festen Körpern ausschließlich als atomistische Schwingungen auftritt, und weiter folgert das Nernstsche Wärmetheorem, daß bei sehr tiefen Temp. gegen den absoluten Nullpunkt hin diese Schwingungen dem Grenzwerte Null zustreben, und ferner auch die spez. W. gegen Null tendiert. Daraus läßt sich dann ebenfalls weiter erschließen, daß auch hier beim absoluten Nullpunkt das Berthelotsche Prinzip streng gilt[1]).

Damit wird wahrscheinlich, daß bei Temperaturen, die vom absoluten Nullpunkt noch nicht sehr weit entfernt sind, also bei allen niedrigen Temperaturen das Berthelotsche Prinzip mit ziemlicher Annäherung Geltung besitzt. Und so hat es denn bei allen praktisch vollständig verlaufenden Reaktionen, die sich bei Zimmertemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur abspielen, in der Tat eine sehr große Wichtigkeit, und deshalb ist auch die Frage der Umsetzung der Wärmeenergien bei den gebräuchlichen chemischen Reaktionen von großer quantitativer Bedeutung. Bei hohen Temperaturen dagegen ist es völlig falsch[2]).

---

[1]) Andererseits gibt dieses Theorem die Möglichkeit, durch Bestimmung der spez. Wärme bei verschiedenen Temperaturen die maximale Arbeit bei Reaktionen fester Körper zu messen.

[2]) Um ein Bild von den zahlenmäßigen Differenzen von A und q zu geben, seien 2 Beispiele angeführt. Die aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers berechnete maximale Arbeit für die Bildung von ein Mol Wasser ist bei 17° zu 53538 Cal. gefunden worden, die Wärmeabgabe dabei aber ist = 57700 Cal. Für Verbrennung von Kohle ist der kalorische Wert 97500 Cal. Dagegen beträgt A für 17° 92650 Cal., also rund 95 %. Bei 1000° aber ist A nur noch 75757 Cal., weil die exothermische Reaktion durch die Erhöhung der Temp. zurückgedrängt wird.

Der innere Sinn dieser Ablehnung des Berthelotschen Prinzips ist etwa folgender: wir können die bei chemischen Umsetzungen von den Molekularkräften, der „Affinität“ geleistete Arbeit nicht durch die nach außen sich erstreckende Änderung der Gesamtenergie, die Wärmetönung messen, weil stets ein wechselnder und von verschiedenen Bedingungen abhängiger Teil der Energie zu Änderungen der inneren kinetischen Energie der Moleküle, der Bewegungen der Atome im Molekül, in Anspruch genommen wird, der direkt gar nicht meßbar ist. Nur wenn bei sehr tiefen Temperaturen die innere Energie gegen Null tendiert, wird die Abnahme der Gesamtenergie ein immer richtigeres Maß der Affinität, wie mehrfach gezeigt.

Aus der Grundformel des II. Hauptsatzes $A - U = T\frac{dA}{dT}$ resp. $Q = T\frac{dA}{dT}$ folgt noch eine weitere sehr wichtige Regel. $\frac{dA}{dT}$ ist der Temperaturkoeffizient der Arbeitsleistung des Systems; er drückt aus, wie sich A ändert, wenn sich T ändert. Wird nun die Arbeitsfähigkeit mit steigender Temp. kleiner, so ist dieser Faktor negativ, dann wird A kleiner als U, und Q negativ: die Reaktion liefert also weniger Arbeit, als der Abnahme der Gesamtenergie entspricht, gibt also noch Wärme ab, die Reaktion verläuft exotherm, während im umgekehrten Fall, wenn $\frac{dA}{dT}$ positiv ist, A größer als U wird, sowie Q positiv, also die Reaktion endotherm verläuft. $T\frac{dA}{dT}$ wird nun positiv oder negativ um so größer, je größer T, je mehr die Temp. steigt. Im ersten Fall würde A mit steigender Temp. immer kleiner werden, weil der negative Faktor immer größer wird, im zweiten Fall immer größer, weil zu U immer mehr addiert wird. Da nun alle Reaktionen dahin streben, eine möglichst große Arbeit zu leisten, so ergibt diese Überlegung, daß beim Steigen der Temp. immer mehr die

endothermen Reaktionen begünstigt werden, weil bei ihnen A immer (unter Aufnahme von Wärme) anwächst, während Erniedrigung der Temp. die exothermen Reaktionen begünstigt. Da ferner die Arbeitsleistung als Maß der Affinität entscheidend für den Gleichgewichtszustand ist (S. 44), so kann man diese Regel auch so ausdrücken, daß man sagt: bei zunehmender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht nach der Seite des Wärme absorbierenden Vorganges, bei Abnahme der Temp. nach der Seite des Wärme abgebenden Vorganges[1]) („Prinzip des beweglichen Gleichgewichts": van't Hoff).

Die genauere Kenntnis dieser Zusammenhänge zwischen Umsatz chemischer Energien, Wärme und Arbeitsleistung ist praktisch und auch gerade für den Biologen von größter Bedeutung. Wenn wir bedenken, daß im tierischen Organismus dauernd Energieumsetzungen stattfinden, in denen die chemische Energie der zugeführten Nährstoffe in Arbeitsleistungen (Muskel-, Drüsenarbeit usw.) und in Wärme übergeführt wird, so gewinnt die calorische Auswertung der Nährstoffe, Fette, Kohlehydrate und Eiweißkörper eine eminente Wichtigkeit. So sind denn auch großartige Stoffwechselversuche durchgeführt worden, in denen der Calorien-

---

[1]) Setzt man $A = RT\ln K$ (S. 44) in die obige Gleichung ein, so erhält man auf einem hier nicht näher zu gebenden Wege die Gleichung für die Abhängigkeit von K mit der Temp.

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{-q}{RT^2} \text{ (van't Hoff)}$$

Diese Formel drückt eben aus, daß der Temp.-Koeffizient von K negativ wird, wenn q positiv ist, also die Reaktion Wärme abgibt; wird q negativ (endotherme Reaktion), wird $\frac{d\ln K}{dT}$ positiv; die Gleichgewichtskonstante K also mit steigender Temp. größer, K stets zugunsten des entstehenden Systems gerechnet (S. 42). Umgekehrt kann man die Wärmetönung q aus der Gleichgewichtsverschiebung mit der Temp. berechnen, da

$$-q = RT^2 \cdot \frac{d\ln K}{dT}$$

gehalt der gesamten zugeführten Nahrung einerseits, der gesamten Energieausgabe des Körpers anderseits festgestellt wurde (in einem geschlossenen Raum, wo alle Wärmeausstrahlungen gemessen wurden, Respirationscalorimeter); und haben auch an diesem ungemein komplizierten Objekt die Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung der Energie festgestellt[1]), sowie auch, daß bei den niedrigen im Körper in Betracht kommenden Temperaturen das Berthelotsche Prinzip in praktisch genügender Annäherung gilt.

Die Wärmetönung bei chemischen Reaktionen kann man auch direkt im Anschluß an die Formelschreibung versinnbildlichen.

Schreibt man z. B.

$$Pb + 2J = PbJ_2 + 39800 \text{ cal.}$$

so heißt das: ein Mol Blei + 2 Mole Jod (207 resp. 254 g) vereinigen sich zu 461 g (1 Mol) Bleijodid unter Abgabe von 39,8 großen Calorien, oder als Gegenstück:

$$C + 2S = CS_2 - 190000 \text{ cal.}$$

Bei der Bildung von Schwefelkohlenstoff aus je einem Mol C und 2 Molen S werden 190 große Cal. verbraucht; es ist also eine endotherme Reaktion.

Bei solchen calorischen Angaben über bestimmte Reaktionen muß man stets angeben, in welchem Aggregatzustande sich die Stoffe vorher und nachher befinden. Es werden nämlich auch sehr erhebliche Wärmemengen dann umgesetzt, wenn ein Stoff ohne chemische Änderung nur seine Formart ändert; man verbraucht Wärme, um z. B. feste Körper in den flüssigen Zustand und flüssige in den gasförmigen Zustand überzuführen. Daß man Eisen erhitzen muß, um es zu schmelzen, Wasser, um es zu verdampfen, sind ja Erfahrungen des täglichen Lebens. Die Wärmemengen, die zu diesen Prozessen nötig sind, sind ebenfalls

---

[1]) Näh. s. in meinem Grundriß der Biochemie. Thieme, Leipzig 1912.

für viele Körper bestimmt und werden als „Schmelzwärme“ resp. „Verdampfungswärme“ bezeichnet.

Auch hier werden beim Umkehren derselben Vorgänge auch die entsprechenden Wärmemengen wieder frei.

Elektrochemie und Photochemie.

Bei den Umwandlungen chemischer Energie können außer mechanischer Arbeit und Wärme noch zwei andere Energieformen eine Rolle spielen, die beide sehr nahe verwandt sind, Licht und Elektrizität. Und zwar kann auch hier sowohl chemische Energie in diese Formen übergeführt werden, wie anderseits unter Aufwand von elektrischer resp. Lichtenergie chemische Spannkräfte neu gebildet werden können.

Namentlich in wässerigen Lösungen von Elektrolyten spielen sich elektrische Vorgänge ständig ab, da ja, wie wir S. 53 gezeigt haben, alle Ionen Träger bestimmter Elektrizitätsmengen sind. Während nun ohne äußere Störung diese Ionengemische dadurch im Gleichgewicht sind, daß sich die gleichen Mengen positiver und negativer Elektrizität anziehen, so kann man in ihnen durch Zufuhr elektrischer Energie Gleichgewichtsstörungen hervorrufen, die sich als Wanderungen der Ionen, die sogenannte elektrische Überführung kundgeben; es wandern dann die positiven Ionen zur Kathode, die negativen zur Anode; ebenso aber kann man auch durch Schaffung von Potentialdifferenzen innerhalb des Systemes selbst Gleichgewichtsstörungen herbeiführen, die ebenfalls mit Ionenwanderungen, aber unter Abgabe elektrischer Energie verbunden sind. Durch Ableitung dieser elektrischen Energie mit Hilfe von leitend verbundenen Elektroden kann man sie in elektrische Ströme überführen und dadurch im Umsatz der chemischen Energie elektrische Energie gewinnen. Solche Potentialdiffe-

renzen, die zur Bildung elektrischer Ströme Veranlassung geben, treten schon ständig auf, wenn man Elektrolytgemische verschiedener Konzentration miteinander in Berührung bringt (Diffusionspotentiale). Noch größere Potentialdifferenzen treten auf, wenn man zwei gleiche metallische Elektroden in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration bringt (Konzentrationsketten).

Diese Gewinnung elektrischer Energie aus chemischer wird nun am sinnfälligsten und praktisch bedeutsamsten in den sogenannten galvanischen Elementen. Bei diesen ist allen das Prinzip gemeinsam, daß ein chemischer Vorgang eintritt, der mit einer Verminderung der freien Energie einhergeht, infolgedessen imstande ist, Arbeit, hier also elektrische Arbeit, zu leisten. In einzelnen Fällen verlaufen diese Umsetzungen gänzlich ohne Wärmetönung, so daß der Gewinn an elektrischer Energie gleich dem Verlust an chemischer Energie ist. In anderen Fällen geben aber die galvanischen Elemente außer elektrischer Energie noch Wärme ab, und endlich gibt es auch hier Fälle, wo die Elemente von außen her Wärme aufnehmen und daraus elektrische Arbeit bilden. Es folgen also auch hier die Verhältnisse genau dem S. 37 entwickelten Grundgesetz[1]). Der einfachste Bau einer

---

[1]) Die Beziehung dieser Vorgänge zum zweiten Hauptsatz läßt sich folgendermaßen formulieren: In der S. 10 gegebenen Grundgleichung $A = U + T\frac{dA}{dT}$ wird A hier gleich der Elektrizitätsmenge mal der elektromotorischen Kraft (E); U ist die Gesamtenergie, welche die chemische Reaktion hergeben kann = der Wärmetönung q. Es ist also, wenn die El.-Menge pro Grammäquivalent = 1 gesetzt wird, $E = U + T\frac{dE}{dT}$. $\frac{dE}{dT}$ ist aber der Temp.-Koeffizient der elektromotorischen Kraft. Wird E bei zunehmender Temp. größer, d. h. ist $\frac{dE}{dT}$ positiv, so wird die Arbeit größer als die Abnahme der Gesamtenergie, das Element nimmt Wärme auf (S. 71). Wird

solchen elektrischen Batterie ist z. B. der, daß wir in eine verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig einen Zinkstab und einen Kupferstab eintauchen. Es spielt sich dann der Vorgang so ab, daß von dem Zink Ionen in Lösung gehen, sich mit positiver Elektrizität beladen; dadurch werden pro Ion Zink zwei negative Elektronen frei, die sofort zwei Wasserstoffionen ihre positive Elektrizität sozusagen fortnehmen und sie zwingen, sich als molekularer Wasserstoff an der Kupferelektrode abzuscheiden: $Zn + 2 \oplus \ominus = Zn^{\cdot\cdot} + 2 \ominus$; $2 \ominus + 2H^{\cdot} = 2 \oplus \ominus + H_2$. Dieser chemische Vorgang leistet Arbeit, die man nun als elektrische Arbeit dann nachweisen kann, wenn man außerhalb der Flüssigkeit die Kupferelektrode mit der Zinkelektrode leitend verbindet. Dann bekommt man einen elektrischen Strom vom Kupfer zum Zink. Ganz ähnlich ist der Fall, wenn die Batterie zusammengesetzt ist aus einer Elektrode von Zink in Zinksulfat und einer anderen von Kupfer in Kupfersulfat (Daniell-Element). Dann geht der chemische Vorgang so vor sich, daß Zinkionen von der Zinkelektrode abdissoziieren, die dadurch frei gesetzten negativen Elektronen sich der positiven Elektronen der Cu-Ionen bemächtigen und dadurch eine Abscheidung von metallischem, ungeladenem Kupfer an der Kupferelektrode erzwingen.

---

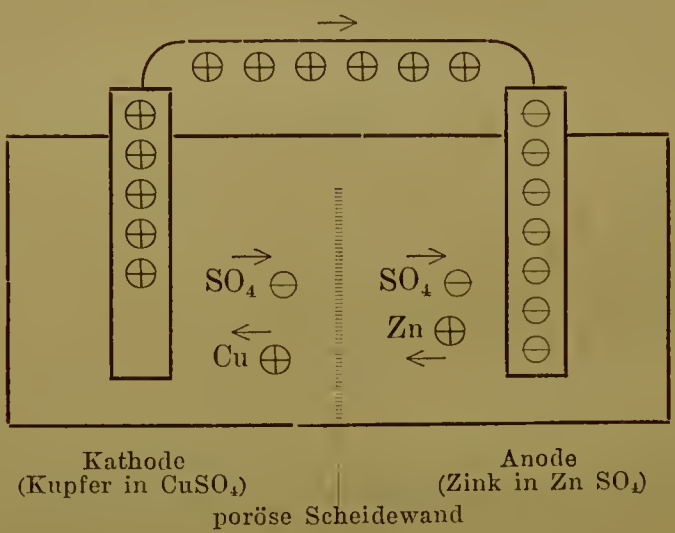
aber $\frac{dE}{dT}$ negativ, so wird $E < U$, das Element gibt also Wärme ab. Diese positive oder negative „latente Wärme“ (S. 10) Q ist also $= T \cdot \frac{dE}{dT}$. Bei $\frac{dE}{dT} =$ Null ist $E = U$, d. h. die chemische Energie wird bei solchen Elementen, deren elektrom. Kraft unabhängig von der Temp. ist, quantitativ in el. Energie übergeführt. Dieser Vorgang ist also isotherm und reversibel (Daniell-Element). Es ist also auch für die maximale elektrische Arbeit eines chemischen Vorganges nicht die Gesamtenergie U maßgebend, sondern die freie Energie. Die dem Berthelotschen Prinzip entsprechende Thomsonsche Regel, daß die el. Leistung eines Elementes von seiner Wärmetönung bedingt sei, gilt auch hier wieder nur bei T = Null: dann wird E = U. Es ist also alles genau wie bei den anderen Arbeitsleistungen eines chemischen Vorgangs.

Es wandern also positive Ionen in der Flüssigkeit vom Zinkpol zum Kupferpol, und dementsprechend in der metallischen Ableitung umgekehrt positive Elektrizität vom Kupfer zum Zink. Gleichzeitig wandern natürlich im Elektrolyten zur Aufrechterhaltung der elektrischen Neutralität der Ionen (S. 55) negative SO_4-Ionen zum Zink. Der Prozeß geht so lange vor sich, bis entweder alles Kupfer abgeschieden, oder das Zink aufgelöst ist.

Die Richtung des Stromes hängt mit der Natur der verwendeten Metalle zusammen und geht auf die Hauptfrage zurück, woher denn überhaupt die Potentialdifferenzen stammen, die zur Entstehung der Ströme führen. Darauf kann ich hier nicht im Detail eingehen, es sei nur folgendes erwähnt: Jedes Metall hat bei Berührung mit einem Elektrolyten das Bestreben, positive Ionen abzugeben, dies Bestreben wird aber durch Auftreten sehr erheblicher elektrischer Kräfte an den freiwerdenden Ionen gehemmt. Es muß sich also ein Gleichgewicht ausbilden; und wenn man das Metall in eine Lösung bringt, das seine eigenen Ionen enthält, so muß das Gleichgewicht darin bestehen, daß bis zu einer bestimmten Ionenkonz. das Metall Ionen abgibt, darüber hinaus Ionen an das Metall herangehen. Die Konzentrationen der Elektrolyte, bei denen solche Gleichgewichte auftreten, sind nun aber enorm verschieden. Es gibt Metalle, die bei allen Konzentrationen, die praktisch möglich sind, das Bestreben haben, Ionen abzugeben: diese werden stets in ihren Salzlösungen, weil sie positive Ionen abgeben und so die Salzlösung positiv laden, negativ geladen und heißen elektronegative Metalle (z. B. Zink). Andere sind bei allen praktisch möglichen Konz. geneigt, ihre Ionen an sich zu ziehen, sich also positiv aufzuladen, und heißen elektropositive Metalle (z. B. Kupfer, Silber). Nur bei wenigen (Fe, Ni) kann man je nach der Konz. positive oder negative Ladung erzielen.

Die Stärke und das Vorzeichen der auftretenden Potentialdifferenzen zwischen Metall und Elektrolyt hängt also von diesem „elektrolytischen Lösungsdruck“ der Metalle

ab. Eine besonders hohe Spannung wird man dann erzielen, wenn man ein möglichst stark positives Metall, wie Kupfer, mit einem stark negativen, wie Zink, durch einen Elektrolyten verbindet; dann summiert sich die positive elektromotorische Kraft am Zinkpol mit der negativen EMK am Kupferpol, und man erhält, wenn man durch einen metallischen Leiter die beiden Elektroden verbindet, den oben erwähnten Strom, der im Elektrolyten vom Zink zum Kupfer, außen umgekehrt fließt.



Schema des Daniell-Elementes.
(Zn ⊕ ist der Einfachheit halber anstatt Zn ⊕⊕ gesetzt).

Der Fall des Daniell-Elementes ist deswegen theoretisch so interessant, weil er fast ohne jede Wärmetönung verläuft und vollkommen reversibel ist. Wenn wir nämlich einen Strom von irgendeiner Stärke bei diesem Element vom Kupfer zum Zink außerhalb der Lösung als Resultat des chemischen Prozesses erhalten würden, und nun einen Strom von genau derselben Stärke umgekehrt durch die Lösung hindurchschicken, so wird die chemische Affinität des Vorganges durch die elektrische Energie überwunden: es wird Kupfer aufgelöst und Zink an der Zinkelektrode ab-

geschieden. Wir haben also hier eine vollkommene Umkehrung des Vorganges, eine Bildung chemischer Energie auf Kosten zugeführter elektrischer. Denn es liegt auf der Hand, daß, wenn wir nunmehr den Strom abstellen, sich genau der umgekehrte Vorgang wiederum in der Lösung entfalten wird; wir finden hier also das einfachste Beispiel der Möglichkeit, elektrische Energie in chemische überzuführen. Von dieser Überwindung chemischer Affinitäten durch elektrische Energie wird nun in der Praxis vielfach Gebrauch gemacht. Eines der bekanntesten Beispiele ist die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom, wobei ganz ähnlich, wie wir auf S. 66 von der Wärmezersetzung des Wassers geschildert haben, auf Kosten der elektrischen Energie chemische Energie in dem Wasserstoff und Sauerstoff aufgehäuft wird, die man leicht wieder durch Entzündung des Wasserstoffes in andere Energie umwandeln kann. Auch zur Abscheidung von Metall aus seinen Lösungen gegen die Affinität wird vielfach der elektrische Strom angewendet. Schließlich sei noch erwähnt, daß man auch geschmolzene Salze elektrolysieren kann, da in ihnen ganz ähnliche Gesetze herrschen wie in verdünnten wässerigen Lösungen.

Eine sehr bekannte Vorrichtung, um je nach Belieben chemische Energie in elektrische überzuführen, und umgekehrt, bildet der sogenannte Akkumulator. Schickt man durch diesen elektrische Energie hindurch, so tritt ein chemischer Vorgang ein, der Energie aufspeichert; und nimmt man nun den Akkumulator von dem Strome weg und schaltet ihn umgekehrt ein, so kann man diese aufgehäufte chemische Energie wieder in elektrische Spannkraft überführen.

Der am meisten benutzte Akkumulator besteht aus Bleiplatten, die in verdünnter Schwefelsäure stehen. Ladet man ihn auf, so wird das Bleioxyd am positiven Pol durch den bei der Zersetzung des Wassers entstehenden Sauerstoff zu Bleisuperoxyd oxydiert; dadurch wird eine Potential-

differenz geschaffen, die beim Umschalten wieder Strom liefert. (Näh. S. 215.)

Die Elektrizitätsmenge, die ein elektrischer Strom führen muß, um die gleiche Menge Metall aus seinen Salzen abzuscheiden, hängt von dem Äquivalentgewicht des Metalles ab. Denn, wie wir bereits S. 54 zeigten, trägt jedes Äquivalentgewicht des Metalles die gleiche Menge Elektrizität mit sich. Derselbe Strom also, der ein Äquivalent = 108 Gramm Silber abscheidet, wird nur $^{56}/_{2}$ Gramm Eisen aus Oxydulsalzlösungen abscheiden und nur $^{56}/_{3}$ aus Eisenoxydsalzlösungen. Diejenige Elektrizitätsmenge, die nötig ist, um ein Gramm-Äquivalent Metall abzuscheiden, die also der Menge der an ein Äquivalent-Ion gebundenen entspricht, nennt man nach dem englischen Physiker Faraday ein (F) und hat es zu 96540 Coulombs gemessen (S. 231).

Ebenso verhält es sich mit der Lichtenergie und jeder anderen strahlenden Energie. Sie kann aufgenommen und in chemische Spannkraft übergeführt werden, es kann auch anderseits Licht auf Kosten chemischer Energie gebildet werden. Für das letztere ist jede Flamme, die leuchtet, ein bekanntes Beispiel, sowie die Erscheinungen der Phosphorescenz und Luminescenz. Für die Umwandlung von Licht in chemische Spannkraft ist neben der Zersetzung der Silbersalze, auf der die Photographie beruht, das großartigste Beispiel die Bildung der Kohlehydrate in den Pflanzen aus Kohlensäure und Wasser mit Hilfe der strahlenden Energie der Sonne. Der interessanteste Vorgang der Abgabe strahlender Energie auf Kosten chemischer Prozesse ist der dauernde Zerfall der radioaktiven Elemente (S. 222).

Äußere Eigenschaften der Körper. Bezeichnungsweise.

Um einen chemischen Körper zu bestimmen, müssen wir 2 Reihen von Eigenschaften angeben: Die physi-

kalischen, äußeren Eigenschaften und die chemischen Eigenschaften: Die Formel und das Verhalten gegen andere chemische Körper: seine Reaktionen.

Physikalische Eigenschaften.

Die Stoffe kommen in drei verschiedenen Formarten, sog. Aggregatzuständen vor, dem festen, flüssigen und gasförmigen. Fest nennt man diejenigen Körper, die jederzeit eine bestimmte Form haben, und deren Teile nur durch Aufwendung einer gewissen Kraft getrennt werden können. Flüssige Körper haben keine Form, aber ein gegebenes Volumen, Gase endlich haben keine Form und kein gegebenes Volumen, sondern nehmen jeden gebotenen Raum ein. Diese drei Zustände sind nicht völlig voneinander getrennt, sondern sind durch Veränderung der Temperatur und des Druckes mehr oder minder leicht ineinander überzuführen. Bei Temperaturen unter 0° ist Wasser fest: Eis; bei Temperaturen über 100° ist Wasser gasförmig: Dampf. Eisen schmilzt bei ca. 1600° (Schmiedeeisen) und ist durch die Temperatur des elektrischen Ofens zu vergasen. Quecksilber erstarrt bei ca. —40° und siedet etwa bei 360°. Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, lassen sich mehr oder minder leicht durch Erniedrigung der Temperatur und Erhöhung des Druckes verflüssigen, leicht z. B. Kohlensäure, schweflige Säure, schwerer schon Stickoxyd u. a. Bei einigen Gasen schlugen lange Zeit alle Versuche fehl, sie zu verflüssigen, z. B. bei Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Man nannte sie deswegen permanente Gase. Endlich gelang es doch, mit Hilfe sehr niedriger Temperatur (— 150° C und darunter) und hoher Drucke. Jetzt kann man mit Hilfe verbesserter Methoden alle diese Gase in größeren Mengen verflüssigen. Am schwersten gelingt es bei Helium und Wasserstoff.

Die Versuche, diese Gase bei höheren Temperaturen unter Anwendung kolossaler Drucke zu kondensieren, mußten fehlschlagen. Es hat sich nämlich ergeben, daß es für jedes Gas eine Temperatur gibt, über die hinaus es selbst bei der Anwendung geradezu ungeheuerlicher Drucke — man hat bis zu 20000 Atmosphären angewendet — nicht gelingt, es zu verflüssigen. Diese Temperatur nennt man die **kritische Temperatur.** Sie liegt für Kohlensäure z. B. bei 31°, d. h. nur bei Temperaturen unter 31° läßt sich die Kohlensäure durch Druck kondensieren, während sie bei 31° auch dem stärksten Druck zum Trotz wieder vergast. Nun liegt diese kritische Temperatur bei Sauerstoff usw. ungemein tief, bei Wasserstoff z. B. bei ca. —220°, bei Helium nahe an —270°, so daß man sie nur bei diesen Temperaturen kondensieren kann.

Wenn man flüssige Kohlensäure schnell verdunsten läßt, so verbraucht diese verdunstende Menge so viel Wärme, daß ein Teil der Masse gefriert und so feste Kohlensäure entsteht.

Den Übergang vom festen in den flüssigen Zustand nennen wir schmelzen, in umgekehrtem Sinne erstarren. Dieser Punkt liegt für jeden Körper bei einer ganz bestimmten Temperatur, dem Schmelzpunkt (Sp.). Ein flüssiger Körper verwandelt sich in einen gasförmigen entweder ohne direktes Erhitzen: er verdunstet, oder beim gelinden Erwärmen: er verdampft, oder endlich, wenn ihm ein Überschuß von Wärme zugeführt wird, so siedet der Körper, indem er dabei in heftige Bewegung gerät. Hierbei erreicht die Flüssigkeit die höchste Temperatur, die bei Atmosphärendruck zu erreichen ihr möglich ist, die Siedetemperatur. Auch dieser Punkt ist für jeden Körper, der überhaupt ohne Zersetzung zum Sieden gebracht werden kann, bei einem bestimmten Druck charakteristisch: der Siedepunkt oder Kochpunkt (Kp.). Bei Abnahme des äußeren Druckes sinkt, bei Zunahme steigt er und nimmt unter Umständen ganz andere

Werte an[1]). Wenn ein flüssiger Stoff in den gasförmigen und dann wieder in den flüssigen Zustand übergeführt wird, so nennen wir diesen Prozeß destillieren; geht ein fester Körper ohne vorherige Verflüssigung direkt in den Gaszustand und aus diesem wieder direkt in den festen Zustand über, so sublimiert der Stoff. Je nach der Siedetemperatur unterscheidet man wohl auch leicht flüchtige und schwer flüchtige Stoffe.

Wir charakterisierten oben einen festen Körper als einen solchen, der eine bestimmte Form besitzt. Unter günstigen Umständen treten nun die meisten festen chemischen Körper in Formen auf, die von ebenen Flächen begrenzt sind, und die wir Kristalle[2]) nennen. Die Kristalle eines jeden Körpers zeigen nun ganz bestimmte Flächen und Winkel, nach denen man eine große Anzahl von Kristallformen unterscheiden gelernt hat. Ihre genaue Bestimmung ist Aufgabe einer besonderen Wissenschaft, der Kristallographie. Hier können nur die Hauptformen kurz skizziert werden. Denkt man sich gegenüberliegende Ecken, oder die Mittelpunkte von gegenüberliegenden Flächen oder Kanten durch Linien verbunden, so stellen diese Linien die Achsen des Kristalles dar. Man pflegt bei jedem Krystall 3 Linien als Achsen im engeren Sinne hinzustellen, als diejenigen, die seine Ausdehnung nach den drei Dimensionen des Raumes bezeichnen. Die drei Ebenen durch je zwei dieser drei Achsen sind die Hauptachsenschnitte. Jeder Hauptachsenschnitt, der auf der dritten Achse senkrecht steht, teilt den Kristall in zwei symmetrische (spiegelgleiche) Hälften und heißt deshalb eine Symmetrieebene. Nach den Be-

---

[1]) Viele Stoffe kann man nur bei stark vermindertem Druck, event. nur im Vakuum destillieren, weil dann ihr Siedepunkt so stark sinkt, daß er die Zersetzungstemperatur nicht erreicht.

[2]) Eine höchst interessante Erscheinung sind die sog. „flüssigen Kristalle“, die nur durch optische Besonderheiten (Anisotropie) zu erkennen sind. Ein näheres Eingehen darauf ist an dieser Stelle unmöglich.

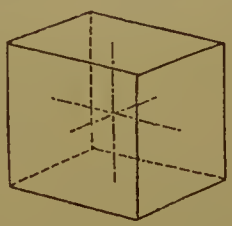
ziehungen der Achsen zueinander hat man sechs Kristallsysteme unterschieden:

I. Reguläres System.

Die drei Achsen sind gleich lang und stehen aufeinander senkrecht.

Diese Kristalle sind nach allen Richtungen hin (oben, unten, vorn, hinten, rechts, links) ganz gleich ausgebildet.

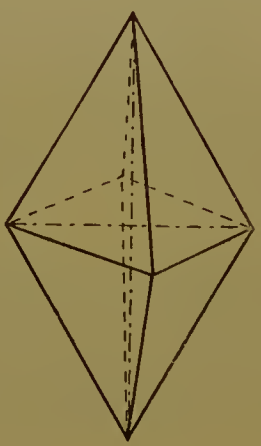
Würfel und Oktaëder (Achtflächner).

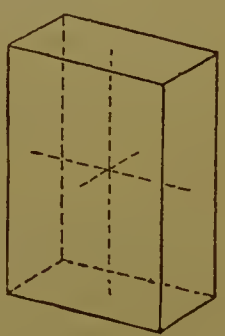


II. Tetragonales oder quadratisches System.

Alle drei Achsen stehen aufeinander senkrecht. Doch sind nur zwei Achsen gleich lang (die Nebenachsen), die dritte (die Hauptachse) ist verschieden.

Tetragonale Pyramide, Tetragonales Prisma.

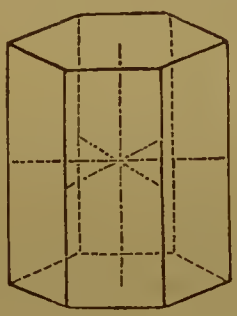


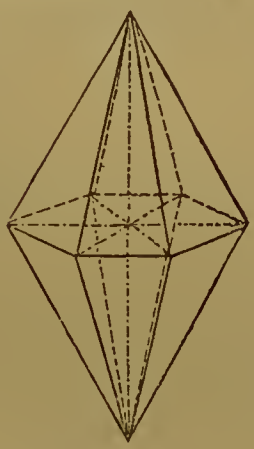


III. Hexagonales System.

Eine Hauptachse. Dazu senkrecht drei in einer Ebene liegende, sich unter 60° schneidende Nebenachsen.

Hexagonale Pyramide, Hexagonales Prisma.

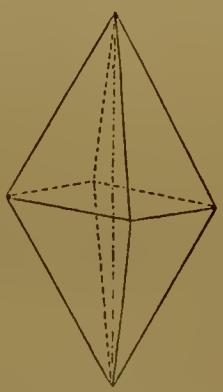




IV. Rhombisches System.

Drei senkrecht aufeinander stehende Achsen, die alle drei verschieden lang sind.

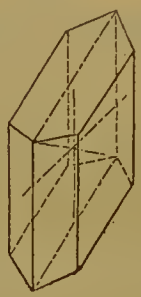
Rhombische Pyramide.



V. Monoklines System.

Die drei Achsen sind verschieden lang: zwei schneiden sich in beliebigem Winkel, die dritte steht auf ihrer Ebene senkrecht.

Diese Kristalle haben nur eine Symmetrieebene, d. h. es gibt nur eine Möglichkeit, eine Ebene durch sie so hindurchzulegen, daß zwei symmetrische Hälften entstehen, z. B. die Kristallform des Gipses:

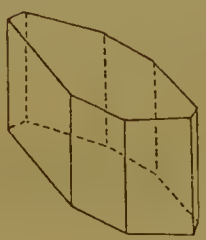


VI. Asymmetrisches oder triklines System.

Drei ungleiche, sich in beliebigem Winkel schneidende Achsen.

Die Kristalle haben keine Symmetrieebene, sind also von allen Seiten ungleich.

Kristallform des Kupfervitriols:



Jeder natürlich vorkommende oder künstlich dargestellte Kristall läßt sich auf eins dieser 6 Systeme zurückführen.

Es gibt eine Anzahl Körper, die unter verschiedenen Bedingungen in zwei verschiedenen Kristallformen kristallisieren, z. B. Schwefel; diese nennt man dimorph.

Andererseits kristallisieren oft verschiedene Körper von ähnlicher Zusammensetzung in gleicher Kristall-

form, ja sogar mitunter in einem Kristall zusammen; diese Erscheinung nennt man Isomorphismus.

Sind bei einem festen Körper die Kristalle so schlecht ausgebildet und ineinander geschoben, daß ihre einzelnen Flächen nicht deutlich erkennbar sind, so nennt man einen solchen Körper kristallinisch. Körper, die auch bei näherer Untersuchung keine Kristallformen zeigen, heißen amorph.

Nomenklatur.

Die Namen vieler Verbindungen bildet man einfach, indem man die Namen der Elemente aneinanderfügt: Chlorsilber, Schwefeleisen u. a. m. Doch hat sich aus vielen Gründen, namentlich aber wegen des häufigen Vorkommens von zwei verschiedenen Verbindungen derselben Elemente die Notwendigkeit einer besonderen Nomenklatur herausgestellt. Das Prinzip dieser Nomenklatur ist, daß man für ganze Gruppen von Verbindungen desselben Elementes eine Grundform der Benennung gewählt hat. Man sieht z. B. für alle Chlorverbindungen das Chlor als das Wesentliche für die Benennung an und bildet nun den Namen so, daß der andere Grundstoff vorangesetzt und dann das Chlor mit der Endung —id angehängt wird. Sind zwei Verbindungen desselben Elementes vorhanden, so bezeichnet man die weniger von diesem Element enthaltende als —ür. So bezeichnen —chlorid und —chlorür Chlorverbindungen, z. B. Eisenchlorid $FeCl_3$ und Eisenchlorür $FeCl_2$. Analog Bromid, Bromür, Jodid, Jodür, Sulfid, Sulfür. Ähnlich bildet man für die Sauerstoffverbindungen die Endungen Oxyd und Oxydul, z. B. FeO Eisenoxydul und F_2O_3 Eisenoxyd. Sind noch mehr Verbindungen vorhanden, so bezeichnet man die Anzahl der Atome durch griechische Zahlen, z. B. JCl_3 Jodtrichlorid, NO_2 Stickstoffdioxyd, P_2O_5 Phosphorpentoxyd. Kompliziertere Verbindungen werden mit kombinierten Namen belegt, z. B. COS Kohlenstoffoxysulfid usw. Tritt zu einer Sauerstoffverbindung

noch Wasser hinzu, so bezeichnet man sie als Hydrat oder Hydroxyd, z. B.

Calciumoxydhydrat oder Calciumhydroxyd: $(CaO + H_2O)$ oder $Ca<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$. Eisenoxydulhydrat oder Eisenhydroxydul: $Fe<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ und Eisenoxydhydrat oder Eisenhydroxyd: $Fe(OH)_3$. Manche Elemente bilden mit Sauerstoff Verbindungen, die mehr O enthalten, als ihrer sonstigen Wertigkeit entspricht; diese heißen dann Peroxyde, z. B. H_2O_2 Wasserstoffperoxyd (Hydroperoxyd). Viel rationeller ist eine andere Methode der Benennung, die für die Metallverbindungen viel benutzt wird. Man bezeichnet danach alle Verbindungen, die das Metall in seiner niedrigeren Valenzstufe bildet, mit —o, die der höheren mit —i, und hängt daran die gebräuchlichsten Endungen, wie Chlorid, Oxyd usw., z. B.

Ferrochlorid $FeCl_2$ = Eisenchlorür, Ferrichlorid $FeCl_3$ = Eisenchlorid;

Ferrooxyd FeO = Eisenoxydul, Ferrioxyd Fe_2O_3 = Eisenoxyd;

damit ist auch Ferrocarbonat $FeCO_3$, Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ usw. ohne weiteres verständlich.

Eine besondere Nomenklatur erfordern die Säuren und Salze. Die Säuren empfangen ihren Namen im allgemeinen von den Elementen, von denen sie sich ableiten, z. B. Schwefelsäure H_2SO_4; mitunter jedoch auch von einem besonders wichtigen ihrer Salze, aus denen sie dargestellt werden, z. B. Salpetersäure HNO_3, die aus dem Salpeter; Salzsäure HCl, die aus dem Kochsalz dargestellt wird. Bildet das Element außer dieser Säure noch eine mit geringerem Sauerstoffgehalt, so heißt diese die ——ige Säure. So z. B.:

Schwefelsäure	H_2SO_4
schweflige Säure	H_2SO_3
Chlorsäure	$HClO_3$
chlorige Säure	$HClO_2$.

Viele Säuren sind imstande, Wasser abzuspalten und in ihre Anhydride[1]) überzugehen:

$$SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \text{ minus } H_2O = SO_3.$$

Schwefelsäure — Anhydrid.

Die Salze werden gewöhnlich einfach durch Zusammenstellung der Namen ihrer Komponenten bezeichnet, z. B. schwefelsaures Natrium, salpetersaures Calcium, kohlensaures Kupfer. Doch haben auch die Salze jeder Säure ihre vom lateinischen Namen der Säure hergeleitete besondere Bezeichnung, die dem Metallnamen angehängt wird. So heißen die Salze der

Kohlensäure (acidum carbonicum)	Carbonate,
Salpetersäure (acidum nitricum)	Nitrate,
Schwefelsäure (acidum sulfuricum)	Sulfate,
salpetrigen Säure (acidum nitrosum)	Nitrite,
schwefligen S. (ac. sulfurosum)	Sulfite,
Chlorsäure (ac. chloricum)	Chlorate,
Phosphorsäure (ac. phosphoricum)	Phosphate,
phosphorigen S. (ac. phosphorosum)	Phosphite,
Kieselsäure (silex, der Kiesel)	Silikate,
Essigsäure (ac. aceticum)	Acetate,
Oxalsäure (ac. oxalicum)	Oxalate,
Weinsäure (ac. tartaricum)	Tartrate

usw., also z. B. Kupfersulfat, Baryumnitrat, Magnesiumsilikat.

Besondere Benennung erfordern die Salze der Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure. Weil bei ihnen das Anion keinen Sauerstoff enthält, sondern das Element selbst ist, fallen sie mit den Chloriden, Bromiden, Jodiden, Fluoriden der betr. Metalle zusammen und werden demgemäß so bezeichnet. Salzsaures Natrium ist gleich Natriumchlorid.

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

---

[1]) *av* und *ὕδωϱ* Wasser, also wasserfrei.

Man faßt diese Verbindungen, da man die vier obengenannten Elemente auch als Halogene (Salzbildner) bezeichnet, als Halogenide zusammen.

Klassifikation der Elemente.

Das Bedürfnis, die große Anzahl der Elemente zu ordnen, in größere Gruppen zusammenzufassen, hat sich schon früh gezeigt. Zwei Hauptgruppen scheinen sich von selbst darzubieten. Auf der einen Seite die Metalle, ihnen entgegengestellt die Nichtmetalle oder Metalloïde. So einleuchtend auf den ersten Blick diese Einteilung ist, so mangelhaft ist sie in wissenschaftlicher Beziehung. Denn es ist völlig unmöglich, die „Metalle" einwandfrei abzugrenzen. Nimmt man ihre äußeren Eigenschaften, ihren Glanz, ihre Dehnbarkeit usw. als Grundlage, so schließt man dadurch eine Anzahl von Elementen ein, die in chemischer Beziehung eng mit den Nichtmetallen zusammengehören, z. B. Antimon, das zweifellos äußerlich ein „Metall" ist, aber chemisch zum Stickstoff zu stellen ist, andererseits schließt man den Wasserstoff aus, der zwar kein „Metall" ist, aber chemisch sicher zu ihnen gehört. Und macht man den chemischen Unterschied zur Grundlage, daß die Metalle basenbildende, die Nichtmetalle säurebildende Elemente sind, so gilt das Erstere in der Hauptsache nur für die Ionen der Elemente selbst, die bei allen Metallen Kationen sind, aber gar nicht für ihre Verbindungen, denn so zweifellose Metalle wie das Mangan, das Gold, das Chrom sind Säurebildner. Trotz alledem hat diese Einteilung in Metalle und Metalloïde, wenn man sie mit der Beschränkung anwendet, daß sie eben nur im allgemeinen, nicht in allen Einzelheiten Wert hat, großen, praktischen Nutzen, so daß auch wir uns ihrer noch bedienen wollen, obwohl uns heute eine wissenschaftlich unanfechtbare Klassifikation der Elemente zur Verfügung steht, das **periodische System** der Elemente. Der Gedanke, der diesem System zugrunde liegt: die Elemente mit Hilfe

ihrer Atomgewichte zu ordnen, ist ebenfalls ziemlich alt, doch seine konsequente Durchführung in einem System verdanken wir zwei Forschern, die unabhängig voneinander ihre Gedanken entwickelten: D. Mendelejeff und Lothar Meyer. Der Grundgedanke des jetzt allgemein angenommenen Systems ist folgender: Wenn man alle Elemente nach ihrem Atomgewicht anordnet, so ergibt sich, daß jedem Element nach je 7 Gliedern ein ihm nahe verwandtes Element folgt. Noch prägnanter ist die Übereinstimmung, wenn man die beiden ersten Siebenerreihen und dann immer Reihen von je 17 untereinander stellt (2 kleine, 3 große Perioden). Doch muß bei dieser Einteilung der Wasserstoff fortfallen. Die sieben kleinsten Atomgewichte haben dann Lithium (7), Beryllium (9), Bor (11), Kohlenstoff (12), Stickstoff (14), Sauerstoff (16), Fluor (19). Das sind also die Anfangsglieder der 7 Gruppen, die die Tabelle auf Seite 93 zeigt[1]).

Dies System zeigt uns vor allem die eigentümliche Regelmäßigkeit der Valenzverteilung. Die Valenz zum Sauerstoff nimmt stetig zu, die zum Wasserstoff resp. den Halogenen nimmt bis zur vierten Gruppe zu, um dann wieder zu sinken. Schwierig zu beurteilen ist die Stellung der Elemente, die wir in der achten Gruppe untergebracht haben, weil sich diese Gruppen nicht ganz zwanglos in den Rahmen der Perioden einordnen lassen. Gar nicht unterzubringen ist die Gruppe der „seltenen Erden", die in sich sehr nahe verwandt ist und sehr ähnliche Atomgewichte besitzt. Sie ist hier zusammen in der 4ten Reihe eingesetzt. Die von Lockyer, Ramsay u. a. entdeckten neuen Gase der atmosphärischen Luft bilden auch eine Reihe, die man vorläufig als 0te Reihe bezeichnet: Helium (4), Neon (20), Argon (40), dann noch Krypton (83) und Xenon

[1]) Die Anordnung nach dem Atomgewicht wird an zwei Stellen durchbrochen, an denen Elemente ihren Eigenschaften nach offenbar anders aufgestellt werden müssen. Es sind dies Ar (40) — K (39) und Te (127) — J (126).

(130) sowie die Radiumemanation, jetzt Niton genannt (222).

Nach dem periodischen System ergeben sich nun folgende Gruppen von Elementen, nach denen wir innerhalb der beiden großen Hauptabteilungen der Metalle und Metalloïde unseren Stoff einteilen wollen:

A. **Nichtmetalle.**

I. Wasserstoff.
II. Die Halogene: Fluor, Chlor, Brom, Jod.
III. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.
IV. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Vanadin, Niob, Tantal.
V. Die Edelgase: Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Niton.
VI. Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium.
VII. Bor (Übergang zu den Metallen).

B. **Metalle.**

I. Alkalimetalle: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium.
II. Alkalische Erden: Calcium, Strontium, Barium, Radium.
III. Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber.
IV. Kupfer, Silber, Gold.
V. Aluminium, Gallium, Indium, Cerium, Thallium, Scandium, Yttrium, Ytterbium, Erbium.
VI. Germanium, Zinn, Blei; — Wismut (Neodym).
VII. Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan.
VIII. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
IX. Platinmetalle: Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium.

Periodisches System der Elemente nach der Tabelle von Mendelejeff

(mit den Internationalen Atomgewichten für 1912).

Gruppe:		0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Valenz in Verbindungen mit Wasserstoff oder Halogen:			1 wertig	2 wertig	3 wertig	4 wertig	3 wertig	2 wertig	1 wertig			
mit Sauerstoff:			1 wertig	2 wertig	3 wertig	4 wertig	5 wertig	6 wertig	7 wertig	8 wtg.	6 wtg.	4 wtg.
Periode	Reihe											
1	1		1,008 H									
	2	He 3,99	Li 6,94	Be 9,1	B 11,0	C 12,00	N 14,01	O 16,000	F 19,0			
2	3	Ne 20,2	23,00 Na	24,32 Mg	27,1 Al	28,3 Si	31,04 P	32,07 S	35,46 Cl			
3	4	Ar 39,88	K 39,10	Ca 40,07	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,0	Cr 52,0	Mn 54,93	Fe 55,84	Ni 58,68	Co 58,97
	5		63,57 Cu	65,37 Zn	69,9 Ga	72,5 Ge	74,96 As	79.2 Se	79,92 Br			
4	6	Kr 82,9	Rb 85,45	Sr 87,63	Y 89,0	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96,0		Ru 101,7	Rh 102,9	Pd 106,7
	7		107,88 Ag	112,40 Cd	114,8 In	119,0 Sn	120,2 Sb	127,5 Te	126,92 J			
5	8	X 130,2	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139,0	Ce 140,25 Pr 140,6 Nd 144,3 Sm 150,4 Eu 152,0 Gd 157,3 Tb 159,2 Dy 162,5 (Ho 163,45) Er 167,7 Tu 168,5 Yb 172,0 Lu 174,0	Ta 181,5	W 184,0		Os 190,9	Ir 193,1	Pt 195,2
	9		197,2 Au	200,6 Hg	204,0 Tl	207,10 Pb	208,0 Bi					
	10	Nt 222,4		Ra 226,4		Th 232,4		U 238,5				

Spezieller Teil.

A. Nichtmetalle.

Wasserstoff (Hydrogenium).

H; Atomgewicht 1, Molekulargewicht 2.

Historisches: Entdeckt 1766 von Cavendish. Lavoisier erkannte ihn als Bestandteil des Wassers.

Vorkommen: In äußerst geringer Menge frei in der Atmosphäre. Gebunden hauptsächlich im Wasser, ferner in allen pflanzlichen und tierischen Stoffen, aus denen er durch sehr weit verbreitete Gärungsprozesse (Bakterien) entsteht (s. org. Ch.).

Darstellung: 1. Aus dem Wasser:

a) durch Metalle. Kalium und Natrium zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere Metalle, z. B. Eisenspäne, bei Rotglut.

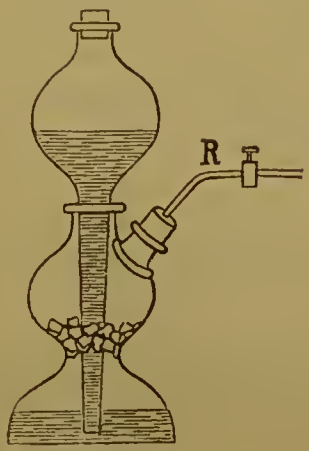
b) durch Zersetzung mittels des elektrischen Stroms. Dabei geht der Wasserstoff zur Kathode (S. 76).

2. Aus Zink und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure (im Großbetrieb Eisen und Schwefelsäure):

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4$$

(Substitution des Säurewasserstoffs durch Metall).

Im Laboratorium bedient man sich des sog. Kippschen Apparates:



Ist der Apparat offen, so strömt die Salzsäure nach unten und gelangt mit dem Zink in Berührung: es entwickelt sich Wasserstoff. Schließt man den Hahn R, so drängt der Druck des Gases die Salzsäure in das obere Gefäß und die Entwicklung hört auf.

Eigenschaften: Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas. Von allen Gasen außer Helium am schwierigsten zu verflüssigen (kritische Temp. — 234 °, Kp. = — 257 °). Wenig löslich in Wasser.

Das leichteste aller Gase. 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm 0,08995 g, 14,44 mal weniger als Luft. Ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon steigt also in die Höhe. Der Wasserstoff dringt sehr leicht durch poröse Körper und Kautschuk (Diffusion).

Chemisches Verhalten: Brennbar an der Luft und in Sauerstoff zu Wasser, daher sein griechischer Name[1]). Seine Flamme ist sehr lichtschwach, erzeugt aber eine sehr hohe Temperatur. Ein Mol (2 g) erzeugt beim Verbrennen zu Wasserdampf 58 (große) Cal. (S. 232). Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft explodiert sehr heftig beim Anzünden, deshalb Vorsicht bei der Entwicklung des Gases. Die Ver-

[1]) *ὕδωρ* Wasser, *γεννάω* ich erzeuge.

einigung von H und O geschieht auch durch den elektrischen Funken. Wasserstoff entzündet sich ferner durch fein verteiltes Platin (Platinschwamm). (Döbereinersche Zündmaschine.)

Mit Palladium geht der Wasserstoff eine Verbindung ein, indem das erstere sein 900faches Volumen Wasserstoff absorbiert.

Verwendung: Er kommt in eisernen Ballons komprimiert in den Handel. Wegen seiner Leichtigkeit als Füllmittel von Luftballons.

Den ersten Luftballon konstruierten in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts die Gebrüder Montgolfier, die erwärmte Luft als Füllungsmittel benutzten. Wasserstoff verwandte zuerst Charles. Der erste Mensch, der in einem Luftballon aufstieg, war Pilâtre de Rozier. Man verwendet jetzt neben Wasserstoff sehr häufig aus praktischen Gründen Leuchtgas.

Ferner benutzt man ein Gemenge von zwei Teilen Wasserstoff und einem Teile Sauerstoff, das sog. Knallgas zur Erzielung sehr hoher Temperaturen (autogenes Schneiden und Schweißen von Metallen; Knallgasgebläse). In diesem schmilzt z. B. Platin.

Man vereinigt die beiden Gase zur Vermeidung der Explosionsgefahr erst unmittelbar vor der Verbrennung. Man benutzt dazu eine doppelte Röhre, in deren inneren Teil Sauerstoff, in deren äußeren Wasserstoff geleitet wird, deren Gemisch an der Mündung beider Röhren entzündet wird. Richtet man die Knallgasflamme, die an und für sich fast nichtleuchtend ist, gegen einen Kalkkegel, so erzielt man durch das Glühen des Kalkes ein sehr helles Licht, das Drummondsche Kalklicht. Eventuell kann man den Wasserstoff auch durch Leuchtgas ersetzen.

Die Halogene.

Fluor, Chlor, Brom, Jod.

Die Halogene oder Salzbildner haben ihren Namen davon, daß ihre Verbindungen mit Metallen Salze dar-

stellen. Dies rührt daher, daß ihre Wasserstoffverbindungen starke Säuren sind. Die Halogene sind einwertig und untereinander nahe verwandt.

Ihre Verwandtschaft zu Wasserstoff und den Metallen nimmt mit steigendem Atomgewicht ab, so daß sie beim Fluor am stärksten, beim Jod am schwächsten ist. Dies zeigt sich erstens in der Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen: Fluorwasserstoff ist am beständigsten, Jodwasserstoff zerfällt beim Stehen allmählich unter Abscheidung von Jod; ferner darin, daß Chlor das Brom, Brom das Jod aus seinen Wasserstoff- und Metallverbindungen verdrängt. Umgekehrt steigt die Affinität zum Sauerstoff mit steigendem Atomgewicht, so daß hier die Jodverbindungen beständiger sind, als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen; Sauerstoffverbindungen des Fluors sind gar nicht bekannt. Auch verdrängt z. B. das Jod die anderen Halogene aus ihren Sauerstoffverbindungen. Das Fluor weicht in seinen Verbindungen am meisten ab. Die Fluoride der Erdalkalien sind unlöslich, das Silberfluorid leicht löslich usw.

Fluor.

F; Atomgewicht 19, Molekulargewicht 38.

Historisches: Erst 1886 gelang es Moissan, das Fluor frei darzustellen. Alle früheren Versuche waren daran gescheitert, daß das Fluor eine zu große Verwandtschaft mit fast allen Körpern besitzt und sich deshalb mit ihnen verbindet, selbst noch bei sehr tiefen Temperaturen.

Vorkommen: Hauptsächlich im Fluorcalcium CaF_2, dem sog. Flußspat. Ferner in Verbindung mit Natrium und Aluminium als Kryolith (Grönland). Fluorcalcium findet sich auch in den Knochen und Zähnen.

Darstellung: Durch Elektrolyse von Fluorwasserstoff.

Eigenschaften: Schwach gelbgrünes Gas, wurde unter Anwendung von siedendem Sauerstoff als Kühlmittel bei -187^0 verflüssigt.

Chemisches Verhalten: Verbindet sich schon im Dunkeln mit Wasserstoff, sogar noch bei — 250°; ferner mit allen Metallen außer Platin und Gold. Zersetzt Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff.

$$H_2O + F_2 = 2HF + O.$$

Zersetzt auch alle kieselhaltigen Stoffe (Glas usw.).

Chlor.

Cl; Atomgewicht 35,5, Molekulargewicht 71.

Historisches: 1774 von Scheele entdeckt. 1810 durch Humphry Davy als Element nachgewiesen.

Vorkommen: Nicht frei. In vielen Salzen: das wichtigste ist das Chlornatrium oder Kochsalz.

Darstellung:

1. durch Elektrolyse (aus Chloriden).
2. durch Oxydation aus Chlorwasserstoff.

$$2HCl + O = Cl_2 + H_2O.$$

Als oxydierende Mittel werden namentlich verwendet:

Salpetersäure (ein Gemisch von 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure, das sog. Königswasser, wirkt durch seinen Gehalt an freiem Chlor sehr energisch, löst z. B. Gold und Platin); ferner chlorsaures Kali, vor allem aber Braunstein, Mangansuperoxyd MnO_2. Dies ist die gewöhnliche Darstellung des Chlors: Kochen von Braunstein mit Salzsäure. Sie geht nach folgender Reaktion vor sich:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Eigenschaften: Gelbgrünes, sehr heftig riechendes, die Schleimhaut angreifendes Gas, das bei — 34° flüssig wird. Löst sich etwas in Wasser; die Lösung, die als Desinfektionsmittel benutzt wird, hat eine schwache Chlorwirkung und heißt Chlorwasser (*aq. chlori*).

Chemisches Verhalten: Verbindet sich mit fast allen Elementen; mit manchen, z. B. Antimon, Phos-

phor, unter Feuererscheinung. Zerstört organische Stoffe, entfärbt Farbstoffe, indem es bei Gegenwart von Wasser aus diesem aktiven Sauerstoff bildet, der oxydierend wirkt.

$$H_2O + 2\,Cl = 2H\,Cl + O.$$

Ein Gemenge von Wasserstoff und Chlor explodiert im Sonnenlicht (Chlorknallgas).

Anwendung: Wegen seiner heftigen Wirkung auf organische Stoffe als Desinficiens; Chlorkalk, der freies Chlor entwickelt, in Aborten, Chlorräucherungen in verseuchten Häusern, Chlorwasser als Augen- und Mundwasser. Ferner als Bleichmittel.

Nachweis: Chloride geben mit Silbernitrat einen weißen, in Ammoniak löslichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber.

z. B. $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$.

Brom.

Br.; Atomgewicht 79,5, Molekulargewicht 159.

Historisches: 1826 von Balard in Meersalzmutterlaugen entdeckt.

Vorkommen: Nie frei; in vielen Salzen als Begleiter der Chlorverbindungen, aber in viel geringerer Menge, namentlich als Bromnatrium im Meerwasser (0,006 %) und in den Staßfurter Abraumsalzen, den auf den Steinsalzschichten liegenden Salzen.

Im Tierreich findet es sich im Schneckenpurpur, dessen Farbstoff Dibromindigo ist, und in Korallen.

Darstellung: Aus dem Bromwasserstoff durch Braunstein ganz analog dem Chlor. Man stellt bei dem Prozeß den Bromwasserstoff erst aus Bromnatrium und Schwefelsäure her und zerlegt ihn dann sofort.

$$NaBr + H_2SO_4 = HBr + NaHSO_4$$
$$4HBr + MnO_2 = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O.$$

Man erhitzt also Bromnatrium mit Braunstein und Schwefelsäure.

Eigenschaften: Schwere, rotbraune Flüssigkeit von furchtbar erstickendem Geruch (*βρῶμος* Gestank). 3,19 mal so schwer als Wasser. Sdp. 63°. Etwas löslich in Wasser (Bromwasser), leicht in Äther und Schwefelkohlenstoff.

Verwendung: Als Desinficiens. Bromverbindungen als Beruhigungsmittel. Ferner in der Photographie (Bromsilber). In der Farbstofftechnik (Eosin).

Nachweis: Silbernitrat fällt gelblich-weißes Bromsilber, schwer löslich in Ammoniak. Bromverbindungen geben mit Chlorwasser Ausscheidung von Brom, das sich in Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe löst.

Jod.

J; Atomgewicht 126.

Historisches: Entdeckt von B. Courtois 1811 in der Asche von Algen.

Vorkommen: Im Meerwasser und in einigen Quellen, z. B. Kreuznach. In vielen Algen, aus deren Asche (Kelp, Varec) es gewonnen wird, und einigen Korallen und Schwämmen. In der Schilddrüse der Säugetiere als jodhaltige Eiweißverbindung (Thyreoglobulin). Im Chilisalpeter als Natriumjodat $NaJO_3$, in einigen bituminösen Schiefern und spurenweise fast in jedem Steinsalz.

Darstellung: 1. Aus Jodnatrium mit Braunstein und Schwefelsäure.

2. Aus Jodnatrium und Chlor:

$$2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2.$$

3. Durch Reduktion von jodsaurem Natrium, das sich in den Mutterlaugen der Chilisalpeterfabrikation findet, mittels schwefliger Säure:

$$2NaJO_3 + 5H_2SO_3 = Na_2SO_4 + 4H_2SO_4 + 2J + H_2O.$$

Eigenschaften: Grauschwarze rhombische Kristalle von starkem Metallglanz und eigentümlichem chlorähnlichem Geruch. Färbt die Haut braun, wirkt schwach ätzend. Sdp. 184°, wobei es sich in einen violetten Dampf verwandelt (ἰοειδής veilchenblau). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht (mit brauner Farbe) in Alkohol *(Tinctura Jodi)* und in Jodkaliumlösung *(Lugolsche Lösung)*, ferner mit violetter Farbe in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Chemisches Verhalten: Reagiert ähnlich wie Chlor und Brom, aber viel schwächer. Bei höherer Temp. zerfallen die Jodmoleküle in freie Atome; diese Dissoziation wird bei 1500° vollkommen (vgl. S. 47) (V. Meyer).

Verwendung: Sehr wichtiger Arzneistoff. Jod selbst als Tinct. Jodi gegen Hautleiden und als Antiseptikum; ferner als Jodkalium, vor allem gegen Syphilis; viele andere Jodverbindungen desgl. Ferner in der Photographie und Farbstofftechnik.

Nachweis: Zum Nachweis von Jodiden muß man das Jod erst in Freiheit setzen (z. B. mit Chlorwasser). Selbst Spuren von freiem Jod färben Stärkekleister blau. (Beim Erwärmen verschwindet die Farbe, kehrt aber beim Erkalten zurück.) Schwefelkohlenstoff wird durch Jod tief violett gefärbt.

Wasserstoffverbindungen der Halogene.

Sie sind alle starke Säuren. Sie entstehen entweder durch direkte Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff oder aus ihren Salzen durch Schwefelsäure.

Fluorwasserstoff, Flußsäure.

HF; Molekulargewicht 20, Gasdichte 10.

Darstellung: Aus dem Kalksalz, dem Flußspat CaF_2, durch Erwärmen mit Schwefelsäure:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Eigenschaften: Bei niederer Temp. flüssig, Kp. 19,5°; darüber farbloses Gas, das an der Luft stark raucht und Feuchtigkeit anzieht, leicht löslich in Wasser. Heftig ätzend.

Chemisches Verhalten: Löst fast alle Metalle, außer Blei, Gold, Platin. Greift Glas an, muß deshalb in Platin-, Blei- oder Kautschukgefäßen aufbewahrt werden.

Verwendung: Zur Glasätzung. Man bedeckt das Glas mit einer dünnen Schicht Wachs oder Paraffin, graviert in dieses die Zeichnung ein und läßt dann Flußsäure darauf einwirken. Dadurch werden die freien Stellen geätzt.

Die Glasätzung mit Flußspat und Schwefelsäure war schon 1670 in Nürnberg bekannt.

Chlorwasserstoff.

HCl; Molekulargewicht 36,5, Gasdichte 18,25.

Entsteht bei der direkten Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, langsam im zerstreuten Tageslicht, im direkten Sonnenlicht unter Explosion (Chlorknallgas). Wasserstoff verbrennt in Chlorgas, und umgekehrt Chlor in Wasserstoff.

Darstellung: Durch Erhitzen von Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure.

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4.$$

Eigenschaften: Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas von stechendem Geruch. Sehr leicht löslich in Wasser zu der sog. „Salzsäure“ *(acidum hydrochloricum)*. Bei 110° und 760 mm Druck destilliert konstant eine wässerige Säure von ca. 20 % Gehalt über, die im Handel die sog. konzentrierte Salzsäure darstellt. Salzsäure ist eine der stärksten Säuren (S. 56).

Chemisches Verhalten: Die wässerige Salzsäure löst sehr viele Metalle, z. B. Zink, Eisen; nicht Silber, Gold, Platin.

Verwendung: Die wässerige Salzsäure, die bei dem Leblancschen Sodaprozeß (s. S. 160) in großem Maßstabe als Nebenprodukt gewonnen wird, findet im technischen Betrieb ausgedehnte Verwendung. In der Medizin wird sie als Mittel zur Beförderung der Verdauung angewendet, da sie physiologisch im Magensaft vorkommt (ca. 0,2 %).

Bromwasserstoff.

HBr; Molekulargewicht 81, Gasdichte 40,5.

Entsteht aus Wasserstoff und Brom erst bei Rotglut.

Darstellung: Aus Phosphortribromid und Wasser:

$$PBr_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HBr.$$

Eigenschaften: Farbloses, stark rauchendes Gas. Leicht löslich in Wasser.

Jodwasserstoff.

HJ; Molekulargewicht 127,9, Gasdichte 63,95.

Jod und Wasserstoff vereinigen sich sehr schwer.

Darstellung: Aus Phosphortrijodid und Wasser, auch aus Jod und Schwefelwasserstoff:

$$H_2S + J_2 = 2HJ + S.$$

Eigenschaften: Farbloses, stark rauchendes Gas; leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich schnell, namentlich beim Erwärmen. Es wirkt stark reduzierend.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Fluorverbindungen sind unbekannt. Die Jodverbindungen sind beständiger als die Brom- und Chlorverbindungen. Man kennt je vier Oxydationsstufen, von denen drei säurebildend auftreten. In den Sauerstoffverbindungen sind die Halogene nicht nur einwertig, sondern von wechselnder Valenz, bis zur Siebenwertigkeit.

Chlormonoxyd Cl_2O.

Aus Chlor und Quecksilberoxyd. Sehr unbeständig und explosiv. Ihm entspricht die

Unterchlorige Säure HClO.

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO.$$

Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Chlor auf starke Basen in der Kälte, z. B. das Kaliumsalz:

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KClO + H_2O.$$

Chlortrioxyd Cl_2O_3 und chlorige Säure $HClO_2$ sind nur in den Salzen der letzteren bekannt.

Chlordioxyd ClO_2. Entsteht aus chlorsaurem Kalium, $KClO_3$, durch konz. Schwefelsäure. Entzündet Papier. Phosphor usw. Sehr explosiv.

Chlorsäure $HClO_3 = ClO_2OH$. Aus ihrem Bariumsalz durch Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen. Ihre Salze (Chlorate) entstehen durch Einleiten von Chlor in die heißen, konzentrierten Lösungen von Basen.

Überchlorsäure $HClO_4$. Aus den Salzen durch Destillation mit konz. Schwefelsäure, die Salze durch Erhitzen der Chlorate. Stark ätzende, explosive Flüssigkeit. Ihr Anhydrid ist das Chlorheptoxyd Cl_2O_7.

Ähnlich sind die Brom- und Jodverbindungen, doch sind nicht alle entsprechenden bekannt. Jodsäure entsteht direkt aus Jod durch Oxydation bei Gegenwart von Wasser.

Sauerstoff (Oxygenium).

O; Atomgewicht 16, Molekulargewicht 32.

Historisches: Von Priestley (1774) und gleichzeitig von Scheele als besonderer Stoff erkannt. Doch erst Lavoisier studierte ihn genauer (1774 bis 1781) und stellte seine große Wichtigkeit als Bestandteil des Wassers und seine Rolle bei der Atmung fest.

Vorkommen: Der Sauerstoff ist das verbreitetste aller Elemente. Er bildet einen wesentlichen Bestandteil der Luft und des Wassers sowie der meisten mineralischen und organischen Stoffe.

Darstellung: 1. Aus Quecksilberoxyd durch Erhitzen auf 400° (historische Darstellung):

$$HgO = Hg + O.$$

2. Aus chlorsaurem Kalium durch Erhitzen (gewöhnliche Darstellung):

$$2KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$

bei stärkerem Erhitzen: $KClO_4 = KCl + 2O_2$.

3. Die fabrikmäßige Darstellung von Sauerstoff geschieht jetzt meist durch fraktionierte Destillation von verflüssigter Luft, bei der Stickstoff abdestilliert und ein noch etwas unreiner Sauerstoff zurückbleibt (v. Linde; — s. a. S. 119). Ein anderes Verfahren siehe bei Barium (S. 173). Er kommt in Stahlflaschen komprimiert in den Handel.

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Wenig löslich in Wasser.

Kritische Temperatur — 119°. Flüssiger Sauerstoff siedet unter dem Druck einer Atmosphäre bei — 183°.

Chemisches Verhalten: Der Sauerstoff geht mit allen Elementen, außer den Edelgasen und Fluor, Verbindungen ein; mit den meisten läßt er sich direkt, und zwar häufig unter Licht- und Wärmeerscheinungen, vereinigen: die Stoffe verbrennen im Sauerstoff. Da die Luft ca. 21 % Sauerstoff enthält, so gehen diese Verbrennungserscheinungen vielfach, wenn auch mit geringerer Intensität, auch an der Luft vor sich. Andere „Verbrennungs"vorgänge vollziehen sich ohne starkes Erwärmen, das Eisen verbindet sich z. B. an feuchter Luft mit Sauerstoff, es rostet. Auch der tierische Stoffwechsel ist ein solcher langsamer Verbrennungsprozeß, zu dem der

nötige Sauerstoff durch die Atmung aufgenommen wird. Die Vereinigung mit Sauerstoff nennt man Oxydation. Die Oxyde der Metalle bilden meist durch Wasseraufnahme Hydroxyde oder Hydrate, die Basen sind.

Die Sauerstoffverbindungen der Metalloïde bilden meist Säuren.

Ozon.

M. van Marum beobachtete 1792, daß, wenn durch eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre ein elektrischer Funke schlägt, eine Veränderung des Sauerstoffs mit eigentümlichem Geruch vor sich geht. Diesen auch beim Entladen elektrischer Batterien zu beobachtenden „elektrischen Geruch“ führte 1839 Chr. F. Schönbein auf eine besondere Gasart zurück, die er Ozon [ὄζειν = riechen] nannte. Es bildet eine eigentümliche Modifikation des Sauerstoffs. Es unterscheidet sich in seiner chemischen Natur dadurch vom Sauerstoff, daß sein Molekül aus drei Atomen besteht; es hat also die Formel

$$\begin{matrix} O—O \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix} = O_3$$ und das Mol.-G. 48.

Es ist im Gegensatz zum Sauerstoff stark riechend und hat sehr energisch oxydierende Eigenschaften, weil es sehr leicht ein sehr aktives Sauerstoffatom abgibt. Es entsteht bei der Einwirkung von Sauerstoff auf manche Stoffe, z. B. Phosphor und Terpentinöl, sowie bei elektrischen Entladungen an der Luft. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Wärmeabgabe in gewöhnlichen Sauerstoff.

Es findet sich in der Luft, namentlich nach dem Regen, und spielt als bakterientötendes Mittel in der Atmosphäre eine Rolle. Es wird neuerdings auch zur künstlichen Sterilisierung von Milch und zur Reinigung von Trinkwasser angewendet.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Es gibt deren zwei, das Wasser H_2O und das Wasserstoffperoxyd H_2O_2.

Wasser.

H_2O; Molekulargewicht 18, Gasdichte 9.

Historisches: Der erste, der Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff darstellte, war Cavendish, 1781. Die quantitative Zusammensetzung des Wassers gab zuerst Lavoisier an. Die genauen Zahlen rühren von Berzelius her.

Darstellung: Chemisch reines Wasser erhält man durch Destillation des gewöhnlichen Wassers, das Salze aufgelöst enthält: destilliertes Wasser *(aqua destillata)*.

Eigenschaften: Das Wasser spielt seine große Rolle in der Natur in allen drei Aggregatzuständen, als Eis, Wasser und Dampf. Es dient uns als Einheitskörper für viele physikalische Konstanten. Sein Schmelzpunkt ist gleich 0°, sein Siedepunkt gleich 100° C gesetzt. Sein spezifisches Gewicht, seine spezifische Wärme sind als Einheit genommen. 1 ccm Wasser bei 4° ist die Gewichtseinheit = 1 Gramm.

Die größte Dichte hat das Wasser bei 4°. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur ist sie geringer. Auch das feste Wasser (Eis) hat ein geringeres spez. Gewicht als flüssiges Wasser (natürlicher Schutz vor dem Ausfrieren der Gewässer, weil sich eine schützende Eisdecke zuerst an der Oberfläche bildet). Es verhalten sich die spez. Gew. von Eis und Wasser ca. wie 9:10. Die kritische Temperatur ist = 370°; sein Dampfdruck bei dieser Temperatur, der kritische Druck, 195,5 Atmosphären.

Chemisches Verhalten: Das Wasser ist ein chemisch indifferenter Körper, d. h. weder Base noch Säure,

doch sind, wie S. 55 ausgeführt, seine Ionen H^+ und OH^- zur Bildung der Basen und Säuren erforderlich. Es löst viele Stoffe in bestimmten Verhältnissen, z. B. Salze. Gase lösen sich auch vielfach in Wasser. Diesen Vorgang nennt man „Absorption". Die Menge des in der Einheit gelösten Gases, die von Temperatur und Druck abhängig ist, ist der Absorptionskoeffizient. Manche Flüssigkeiten sind in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, z. B. Alkohol, Schwefelsäure, andere sind auch nur in bestimmten Verhältnissen in Wasser löslich, z. B. Äther in 10 Teilen Wasser. Manche Stoffe, z. B. Natrium, zersetzen das Wasser, indem sie daraus Wasserstoff frei machen; andere erst beim Erhitzen, z. B. Eisen. Chlor zersetzt Wasser im Sonnenlicht, macht aber Sauerstoff daraus frei:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O.$$

Das reinste natürlich vorkommende Wasser ist das Regen- und Schneewasser, das etwas Luft und Kohlensäure, aber nur Spuren fester Körper enthält.

Fluß- und Quellwasser enthalten 0,1—2,0 % feste Bestandteile. Wasser, das viele Kalksalze enthält, nennt man hartes Wasser; weiches Wasser enthält nur wenig Kalk (Wasser-Enthärtung s. S. 171). In manchen Wässern sind entweder ungemein reichlich feste Körper oder solche besonderer Art enthalten, z. B. Magnesiumsulfat, Arsen, Jod, Eisen. Derartige zu Heilzwecken verwandte Wässer heißen Mineralwässer.

Meerwasser enthält ca. 3,5 % feste Stoffe, darunter 2,7 % Kochsalz.

Von den festen Partikeln, Sand, Pflanzenresten, Bakterien usw., wird das Wasser durch Filtration über Sand usw. befreit: geklärt. Von den gelösten Stoffen wird es durch Destillation getrennt. Wasser-Enteisenung s. S. 202.

Hydroperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2
H—O—O—H (Thénard 1818).

Vorkommen: In geringer Menge in der Luft und atmosphärischen Niederschlägen.

Darstellung: Aus Bariumperoxyd und Schwefelsäure.

$$BaO_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + BaSO_4.$$

Eigenschaften: Wasserhelle, dicke Flüssigkeit, mischbar mit Wasser. Ziemlich leicht zersetzlich.

Chemisches Verhalten: Meist wirkt es ziemlich stark oxydierend, z. B. auf Arsen, auf Schwefelmetalle usw., indem es ein Atom Sauerstoff abgibt. Zuweilen indessen, z. B. auf Oxyde des Silbers und Goldes, reduzierend, indem es freien Sauerstoff abgibt und die Oxyde zu Metallen reduziert:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2.$$

Es wird durch ein in allen lebenden Geweben und Säften (Blut, Milch usw.) vorkommendes Enzym, Katalase, in H_2 und O_2 gespalten.

Verwendung: In der chemischen Analyse und Technik als Oxydationsmittel. Als Haarfärbemittel, als Desinficiens, als Wasch- und Bleichmittel. (In 30-proz. Lösung unter dem Namen Perhydrol.)

Schwefel.

S; Atomgew. 32, Mol.-Gew. (bei über 1000° C) 64.

Seit uralten Zeiten bekannt.

Vorkommen: In freiem Zustande (gediegen) in vulkanischen Gegenden, z. B. Sizilien. Ferner in sehr vielen Mineralien (Erzen). Seine natürlich vorkommenden Metallverbindungen heißen meist Kiese, Glanze, oder Blenden, z. B. Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende. Auch die Eiweißstoffe enthalten eine schwefelhaltige Substanz, das Cystin, so daß Schwefel ein unentbehrlicher Bestandteil der lebenden Substanz ist (s. Grundr. d. Biochemie).

Darstellung: Der natürlich vorkommende Schwefel wird zur Reinigung mehrmals destilliert und dann in Stangen gegossen (Stangenschwefel), oder, indem die Schwefeldämpfe sehr rasch abgekühlt werden, als feines Pulver, Schwefelblumen *(Flores Sulfuris)* erhalten.

Eigenschaften: Der Schwefel tritt in mehreren allotropen Modifikationen auf:

Es gibt erstens zwei kristallisierte Modifikationen. Wenn man Sch. erwärmt, schmilzt er bei 119° und geht beim Erstarren oberhalb 95° in eine prismatische Kristallform über. Diese geht aber beim weiteren Abkühlen in eine rhombische über, und zwar unter Energieabgabe (800 cal.). Diese entsteht also stets unter 95°, z. B. beim Abscheiden des S. aus Lösungsmitteln (CS_2). Über 95° gehen die Kristalle in die prismatischen über. Erhitzt man geschmolzenen S. weiter, so wird er bei 170° ganz zähflüssig, und bleibt beim schnellen Abkühlen amorph. Bei dem Kp. 448° besteht das Molekül aus 6 Atomen, erst bei 1000° aus 2 Atomen.

Die Schwefelmilch entsteht aus Kaliumpolysulfid durch Salzsäure und stellt Schwefel als sehr feines, amorphes Pulver dar *(Lac Sulfuris)*.

Der Schwefel ist von gelber Farbe, hart und spröde. Unlöslich in Wasser, löslich besonders leicht in Schwefelkohlenstoff.

Chemisches Verhalten: Ähnlich dem Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit vielen Elementen. Verbrennt an der Luft zu Schwefeldioxyd.

Verwendung: Als Bestandteil von Salben und Seifen gegen Hautleiden. Zu Streichhölzern (s. a. S. 128), vor allem aber zu Schießpulver (s. S. 165).

Eine sehr sonderbare Anpassung ist die Tatsache, daß einige Bakterien (Beggiatoa) Schwefel in ihren Zellen aufspeichern und ihn durch vitale Oxydation zu Schwefelsäure als Energiequelle benutzen.

Schwefelwasserstoff.

H_2S; Molekulargewicht 34, Gasdichte 17.

Vorkommen: In vulkanischen Gasen und Mineralquellen (Aachen, Leuk usw.). Entsteht bei Fäulnis von Eiweißstoffen.

Darstellung: Einwirkung von Säuren auf Schwefelmetalle, z. B. aus Schwefeleisen und Salzsäure:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Eigenschaften: Farbloses, heftig nach faulen Eiern riechendes Gas, giftig. Löslich in Wasser (Schwefelwasserstoffwasser).

Chemisches Verhalten: Es ist brennbar zu Wasser und Schwefeldioxyd:

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2.$$

Schwache Säure, gibt deshalb mit starken Alkalien Salze und fällt aus Metallsalzlösungen die Sulfide aus. Wird durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Chlor, leicht unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Nachweis: Papier, das mit Bleiessig getränkt, wird schwarz gefärbt (Bildung von Schwefelblei).

Außer H_2S existieren noch Verbindungen H_2S_2, H_2S_3 und wahrscheinlich noch höhere Wasserstoffpolysulfide (H_2S_6 und H_2S_8).

Mit Chlor gibt der Schwefel drei Verbindungen, S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4.

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff vier Oxydationsstufen, von denen indessen nur zwei als Anhydride der beiden wichtigsten Säuren des Schwefels von größerem Interesse sind:

Oxyde des Schwefels:		Säuren des Schwefels:
		$H_2S_2O_3$ **Thioschwefelsäure**
		$H_2S_2O_4$ Hydroschweflige Säure
SO_2 **Schwefeldioxyd**	→	H_2SO_3 **Schweflige Säure**
SO_3 **Schwefeltrioxyd**	→	H_2SO_4 **Schwefelsäure**
		$H_2S_2O_7$ Pyroschwefelsäure
S_2O_7 Schwefelheptoxyd	→	$H_2S_2O_8$ Überschwefelsäure
		H_2SO_5 Carosche Säure, Monopersulfosäure
		$H_2S_2O_6$ Dithionsäure
		$H_2S_3O_6$ Trithionsäure
		$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure
		$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure
		$H_2S_6O_6$ Hexathionsäure

Schwefeldioxyd SO_2.

Vorkommen: In Vulkangasen.

Darstellung: Durch Verbrennen von Schwefel an der Luft. Ferner beim Erhitzen von Schwefelmetallen an der Luft (Rösten).

Eigenschaften: Farbloses, stark zum Husten reizendes Gas. Bei -10^0 flüssig. Leicht löslich in Wasser.

Chemisches Verhalten: Das Schwefeldioxyd nimmt sehr leicht noch ein Atom O auf und wird zu Schwefeltrioxyd. Deshalb wirkt es reduzierend. So entfärbt es z. B. Jodlösung, indem es das Jod zu Jodwasserstoff reduziert:

$$SO_2 + 2H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Es entfärbt auch organische Farbstoffe. Es ist ein stark fäulniswidriges Mittel; man benutzt es z. B. zum Desinfizieren der Weinfässer (Schwefeln), indem man in dem feuchten Fasse Schwefel

verbrennt. Es zerstört auch den z. B. bei der Fäulnis tierischer Stoffe sich entwickelnden Schwefelwasserstoff:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S,$$

indem sich Schwefel abscheidet. Auf diese Weise sind vermutlich die großen Schwefelablagerungen in der Nähe der Vulkane entstanden.

Mit Chlor vereinigt es sich zu Sulfurylchlorid SO_2Cl_2. Es tauscht auch ein Atom O gegen Cl_2 aus und bildet Thionylchlorid $SOCl_2$.

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds enthält die sonst nur in ihren Salzen bekannte

Schweflige Säure H_2SO_3.

Die schweflige Säure ist zweibasisch; sie bildet deshalb zwei Reihen von Salzen: primäre (saure) und sekundäre (neutrale) Sulfite.

$KHSO_3$ saures
K_2SO_3 neutrales } Kaliumsulfit.

Ihre Konstitution wird am einfachsten ausgedrückt durch die Formel:

$$O = \overset{IV}{S} < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Hydroschweflige Säure $H_2S_2O_4$, durch Auflösen von Zink in wässeriger schwefliger Säure als Zinksalz. Sehr zersetzlich. Absorbiert begierig Sauerstoff.

Schwefeltrioxyd SO_3.

Anhydrid der Schwefelsäure H_2SO_4. Entsteht aus SO_2 durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff.

Wird dargestellt durch Erhitzen von wasserfreiem Ferrisulfat:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$$

oder aus dem Dioxyd (s. u.).

Prismen, Sp. 15°. Kp. 46°. Außerdem eine Komplexform S_2O_6, die bei 25° schmilzt und ebenfalls bei 46°

siedet. Die Flüssigkeit raucht an der Luft und zieht begierig Wasser an, mit dem sie sich zu Schwefelsäure verbindet.

Schwefelsäure H_2SO_4.

Schon im 15. Jahrhundert, wahrscheinlich sogar noch früher bekannt. Wegen ihrer ausgedehnten technischen Verwendung die wichtigste aller Säuren.

Darstellung: Durch den Bleikammerprozeß (s. u.) oder aus dem Anhydrid mit Wasser. Neuerdings wird die Schwefelsäure im großen durch das sog. „Kontaktverfahren" dargestellt. Man leitet ein Gemenge von SO_2, Luft und Wasserdampf bei 400 bis 500° über platinierte Tonkugeln. Durch die katalytische (S. 48) Wirkung des Platins wird das SO_2 zu SO_3 oxydiert.

Eigenschaften: In reinem Zustande dicke, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,8, Kp. 338°. Die bei dieser Temperatur destillierende Säure enthält noch immer 1,5 % Wasser. Ganz wasserfrei erhält man die Schwefelsäure in Krystallen, wenn man die gewöhnliche 98 %ige auf —10° abkühlt. Sp. 10,5°. Sie ist sehr hygroskopisch, d. h. wassergierig und wirkt heftig ätzend, weil sie den Geweben Wasser entzieht. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältnis unter starker Erwärmung, deshalb beim Mischen Vorsicht nötig. Man gieße stets Schwefelsäure in Wasser, nie Wasser in konz. Schwefelsäure.

Chemisches Verhalten: Infolge ihrer großen Verwandtschaft zum Wasser wirkt die Schwefelsäure sehr energisch auf viele Körper. Organische Stoffe verkohlt sie, z. B. Zucker. Sie ist zweibasisch, d. h. sie bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale Sulfate. Ihre Konstitution ist:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!> \overset{VI}{S} < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Nachweis: Durch die Unlöslichkeit ihres Bariumsalzes in Wasser und Säuren (Fällung mit Chlorbarium).

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Bleikammerprozeß.

Schwefel oder Schwefelerze (Schwefelkies, Kupferkies usw.) werden in Öfen verbrannt. Dabei entsteht SO_2, das mit Luft vermischt in große aus Bleiplatten gebaute Kammern geleitet wird. Dort tritt es mit Salpetersäure und Wasserdampf in Berührung. Die Salpetersäure oxydiert das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure und wird dabei selbst zu Stickoxyd reduziert, das durch Luft und Wasserdampf wieder zu Salpetersäure wird, so daß theoretisch unbegrenzte Mengen SO_2 in Schwefelsäure übergeführt werden könnten, ohne daß die Salpetersäure erneuert zu werden brauchte. In den Bleikammern findet sich eine Schwefelsäure von ca. 60 %, die dann durch Eindampfen in Blei- und weiterhin in Platinpfannen konzentriert und schließlich durch Destillation gereinigt wird.

Der chemische Vorgang dieses Prozesses ist ein sehr komplizierter. Am einfachsten läßt er sich folgendermaßen darstellen:

Salpetersäure oxydiert bei Gegenwart von Wasser das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure:

$$3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

Das Stickoxyd NO wird durch Luft und Wasser wieder in Salpetersäure verwandelt:

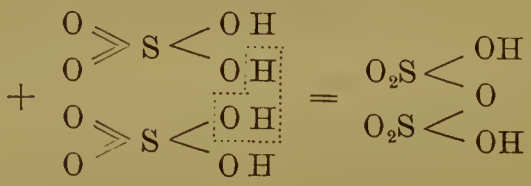
$$2NO + 3O + H_2O = 2HNO_3.$$

Doch treten in Wirklichkeit allerlei Zwischenprodukte auf. Diese werden aber bei normalem Betriebe nicht gefunden, da sie sofort wieder zerstört werden.

Enthalten die Bleikammern nicht genügend Wasserdampf, so entstehen die sog. Bleikammerkristalle, die ihrer chemischen Natur nach Nitrosylschwefelsäure sind und durch Wasser in Schwefelsäure übergehen. Diese ist als das wichtigste Zwischenprodukt anzusehen.

$O_2S<\begin{matrix}O.NO\\OH\end{matrix}$

Entzieht man 2 Mol. Schwefelsäure ein Mol. Wasser, so entsteht die sog. Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$, die als ein unvollkommenes Anhydrid der Schwefelsäure aufzufassen ist und die Strukturformel



hat, also zweibasisch ist. Sie entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid SO_3 mit 1 Mol. Schwefelsäure.

$$H_2SO_4 + SO_3 = H_2S_2O_7.$$

Sie ist in der sog. **„rauchenden Schwefelsäure"** enthalten, die durch Erhitzen von trockenem Eisenvitriol $FeSO_4$ erhalten wird. Diese ist eine dicke, stark rauchende Flüssigkeit, die auch als „Nordhäuser Vitriol-Öl" bezeichnet wird, da sie früher in Nordhausen a. H. dargestellt wurde.

Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, häufig fälschlich unterschweflige Säure genannt, kann als Schwefelsäure betrachtet werden, in der ein Hydroxyl OH durch das gleichwertige Radikal SH ersetzt ist.

Ihre Konstitution ist also:

$$O_2S<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$$

Sie ist nur in ihren Salzen bekannt. Natriumthiosulfat, das technische Verwendung, z. B. in der Photographie findet, entsteht durch Kochen von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Die übrigen Säuren des Schwefels sind von untergeordneter Bedeutung.

Selen.

Se; Atomgew. 79, Molekulargew. 158 (bei 1400° C).

Als geringfügige Beimengung in einigen Schwefelerzen kommen Selenverbindungen vor. Beim Rösten solcher selenhaltiger Erze scheidet sich das Selen in den Ableitungsröhren, ev. in den Bleikammern (Selenschlamm) als rotes Pulver ab.

Wegen seiner Eigenart, bei Wechsel der Belichtung seinen elektrischen Widerstand zu ändern, ist das Selen die Grundlage der Fernphotographie geworden („Selenzelle“). Ferner haben sich Selenverbindungen als Heilmittel gegen die Tumoren („Krebse“) der Mäuse herausgestellt (v. Wassermann).

Tellur.

Te; Atomgewicht 127.

Selten; entweder gediegen oder mit Metallen, z. B. Gold und Wismut, verbunden; hat schon stark metallischen Charakter.

Beide Elemente bilden dem Schwefel analoge Verbindungen, z. B. Selenwasserstoff, selenige Säure, Selensäure usw.

Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Elemente der Stickstoffgruppe können drei- und fünfwertig auftreten.

Zu ihnen gehören Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, (Wismut). Die letzten Glieder der Gruppe nähern sich den Metallen, namentlich das Wismut, das z. B. keine Verbindung mit Wasserstoff eingeht, während die vier übrigen gasförmige Verbindungen mit je drei Atomen Wasserstoff besitzen. Das Wismut wird deshalb bei den Metallen abgehandelt werden.

Stickstoff (Nitrogenium).

N; Atomgewicht 14, Molekulargewicht 28.

Historisches: D. Rutherford entdeckte ihn 1772. Lavoisier nannte ihn 1787 Azote (von ζωή Leben mit ἀ privativum), weil er die Atmung nicht zu unterhalten vermag. Daher das noch heute in Frankreich übliche Symbol Az. Den Namen Nitrogenium [von nitrum, der Salpeter] erhielt er erst später, weil er im Salpeter enthalten ist.

Vorkommen: In der atmosphärischen Luft, von der er ca. $^4/_5$ des Volumens einnimmt. Außerdem als Ammoniak NH_3 und Salpetersäure HNO_3 in deren Salzen.

Darstellung: 1. Aus der Luft durch Entziehung des Sauerstoffes. Läßt man in einem abgeschlossenen Raum z. B. Phosphor verbrennen, so wird der Sauerstoff verzehrt, und der Stickstoff bleibt (mit den Edelgasen s. u.) zurück.

2. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrit (S. 167):

$$NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Eigenschaften: Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Wenig löslich in Wasser, läßt sich erst bei —146° durch 35 Atmosphären Druck verflüssigen. Der flüssige Stickstoff siedet bei —195,7°.

Chemisches Verhalten: Der Stickstoff zeichnet sich durch außerordentlich geringe Affinität gegen andere Elemente aus. Direkt verbindet er sich z. B. mit Bor, Silicium und Erdalkalimetallen zu Nitriden. Ein brennendes Licht erlischt, ein Tier erstickt in ihm.

Die atmosphärische Luft

besteht trocken im wesentlichen aus einem Gemenge von ca. 78 % Stickstoff und fast 21 % Sauerstoff, ferner Kohlendioxyd, den Edelgasen (1 %) und Spuren von

anderen Bestandteilen, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, salpetrigsaurem Ammoniak usw. Außerdem aber enthält die Luft stets erhebliche Mengen Wasserdampf. Der Druck der Luft am Meeresstrande ist durchschnittlich gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm. Diesen Druck, der auf den Quadratzentimeter rund 1 kg ausmacht, nennt man den „einer Atmosphäre“ (vgl. S. 19).

Daß Luft nicht eine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff ist, zeigt die Tatsache, daß man die beiden Gase sowohl durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, als auch durch Diffusion durch Tonröhren leicht voneinander scheiden kann. Durch die Wand tönerner Röhren geht Stickstoff leichter hindurch als Sauerstoff. Die verflüssigten Gase kann man auch durch Verdunstenlassen voneinander trennen, wobei der Stickstoff eher entweicht (s. b. Sauerstoff S. 105).

Die Edelgase.

Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Niton.

Sie kommen mit Ausnahme von Niton in der Luft vor und zwar zusammen zu etwa 0,95 Vol.-%. Sie gehen keinerlei Verbindungen ein, sind also nullwertig. Im periodischen System bilden sie die Gruppe Null.

Helium He; Atomgewicht 4.

J. N. Lockyer und P. J. C. Janssen untersuchten im Jahre 1868 spektroskopisch die chemische Konstitution der Sonne und entdeckten im Spektrum der Chromosphäre eine helle gelbe Linie, die Lockyer und Frankland einem unbekannten Element, das sie Helium nannten, zuschrieben. Darauf wurde es auch im Orionnebel und den weißen Fixsternen nachgewiesen. L. Palmieri stellte sein Vorkommen auf der Erde 1882 bei Untersuchung von Vesuvlava fest. Wi. Ramsay

und P. Th. Cleve entdeckten 1895 unabhängig voneinander, daß das aus dem Mineral Cleveït (einer Cer- und Thor-reichen Abart des Uranpecherzes) beim Auflösen in Säuren entweichende Gas hauptsächlich aus Helium besteht. Nach der Entdeckung von Neon, Krypton und Xenon (1898) als Bestandteile der Luft durch Ramsay und M. W. Travers fanden sie auch in der Atmosphäre Helium. Dieses entweicht auch aus Mineralquellen. Die Bildung von **Helium aus Radium** stellten Ramsay und F. Soddy (1903) fest, eine Tatsache, die mehrfach bestätigt wurde, und die zur „Desaggregations-Theorie" von E. Rutherford und Soddy (1903) Anlaß gab. Danach entsteht He bei vielen Stufen der Umwandlung der Radio-Elemente aus den α-Strahlen (S. 222).

Helium ist nach dem Wasserstoff das leichteste bekannte Gas, ist wie **alle Edelgase einatomig**, d. h. sein Atomgewicht ist im Gegensatz zu dem der gewöhnlichen Elementargase gleich dem Molekulargewicht. Seine Verflüssigung gelang mit Hilfe verflüssigten Wasserstoffes H. Kamerlingh Onnes (1908). Seine kritische Temperatur liegt nahe dem absoluten Nullpunkt bei — 268°; der kritische Druck beträgt 3 Atmosphären; der Siedepunkt ist — 268,5°, beide Werte liegen also außerordentlich dicht beieinander.

Neon Ne; Atomgewicht 20.

Neon ist in der Luft zu 0,00086 % Gewichtsteilen enthalten. Sein Spektrum ist reich an orangefarbenen Linien.

Argon Ar; Atomgewicht 40.

Ch. Cavendish befreite 1785 Luft von Stickstoff und Sauerstoff und beobachtete einen Rückstand von 0,6 %. J. W. Rayleigh fand atmosphärischen Stickstoff um 0,5 % schwerer als reinen Stickstoff. Deshalb untersuchten Ramsay und Rayleigh größere Mengen dieses Rückstandes und wiesen nach, daß es sich hier um ein neues Element handelte, das sie Argon nannten.

Es wird nach verschiedenen Verfahren gewonnen, z. B. durch Überleiten von Luft über erhitztes Kupfer, um sie von Sauerstoff zu befreien, danach über glühendes Magnesium zur Bindung des Stickstoffs. Aus dem Gasrest wird dann durch fraktionierte Destillation reines Argon dargestellt. In der Luft ist es zu etwa 0,9 Gew.-% enthalten. Sein Kp. liegt bei — 186°.

Krypton Kr; Atomgewicht 83

ist zu 0,028,

Xenon X; Atomgewicht 130

zu 0,005 Gew.-% in der Luft enthalten.

Niton Nt; Atomgewicht 222

siehe bei Radium S. 225.

Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Ammoniak NH_3.
Hydrazin $H_2N — NH_2$ oder N_2H_4.
Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

Ammoniak.

NH_3; Molekulargewicht 17, Gasdichte 8,5.

Vorkommen: In der Luft und einigen Mineralien. Es bildet sich bei der Fäulnis organischer Substanzen und als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation (s. S. 142).

Das Ammoniak liefert neben den salpetersauren Salzen des Bodens den Pflanzen den zum Aufbau der Eiweißstoffe, Alkaloide usw. nötigen Stickstoff. Es ist deshalb ein unentbehrliches Düngemittel, wie es ja einen der wesentlichsten Bestandteile des tierischen Düngers darstellt. Im tierischen Stoffwechsel entstehen nämlich aus Eiweißstoffen Harnstoff oder (bei Vögeln und Reptilien) Harnsäure, die bei der Fäulnis in Ammoniak übergehen. Weder Tiere noch höhere Pflanzen

können elementaren Stickstoff verwerten. Nur einige Bakterien haben die Fähigkeit, ihn in verwertbare Verbindungen überzuführen (Azotobakter usw.). Andere verwandeln das Ammoniak im Boden in Salpetersäure, welche die Pflanzen verwerten können (Nitrifikation).

Darstellung: Aus den „Gaswässern" (s. Leuchtgas S. 142) durch Eindampfen mit Salzsäure. Dabei entsteht Chlorammonium NH_4Cl, aus dem man mit gelöschtem Kalk das Ammoniak wieder in Freiheit setzt.

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2.$$

Eine große Bedeutung besitzen die neuen Verfahren von F. Haber, Ammoniak direkt aus Stickstoff und Wasserstoff bei höherer Temp. und Druck unter dem Einfluß metallischer Katalysatoren (S. 48) darzustellen. Andere Verfahren beruhen auf der Einwirkung von Stickstoff auf Metallcarbide (vgl. S. 171), (wobei entweder NH_3 oder kompliziertere Stoffe entstehen, z. B. Calciumcyanamid, das erst im Boden durch Bakterien zerlegt wird), oder von Wasser auf Metallnitride, z. B. Aluminiumnitrid (S. 194).

Eigenschaften: Farbloses, eigenartig riechendes Gas, sehr leicht löslich in Wasser. Kp. $-34°$. Die wässerige Lösung heißt Salmiakgeist *(Liquor ammonii caustici)*.

Chemisches Verhalten: In reinem Sauerstoff ist Ammoniak brennbar. Ammoniak verbindet sich mit Säuren zu Salzen und zwar in folgender Art: seine wässerige Lösung enthält eine Base von der Formel NH_4OH, das Ammoniumhydroxyd. Man nennt nämlich das einwertige Kation $NH_4^{\cdot}$ Ammonium, da es sich wie ein metallisches Element verhält. Als solches gibt es dann ein basisches Hydroxyd, das Salze bildet, z. B.:

$$(NH_4)OH + HCl = (NH_4)Cl + H_2O.$$

Beim Kochen wird dieses Hydroxyd zerlegt und NH_3 freigesetzt, das entweicht.

Nachweis: Die Ammoniumverbindungen geben beim Kochen mit Natronlauge den charakteristischen Geruch des Ammoniaks.

Verwendung: In der Farbstofftechnik. Flüssiges Ammoniak zur Erzeugung von Kälte in Eismaschinen. In der Medizin.

Hydrazin $H_2N — NH_2$ hauptsächlich in seinen organischen Derivaten (Phenylhydrazin s. org. Ch.) wichtig. Ist ebenfalls in seinem Hydrat $H_2N — NH_3OH$ basischer Natur.

Stickstoffwasserstoffsäure oder Azoimid, N_3H, der J. Thiele die Strukturformel $HN:N:N$ gibt, ist eine starke Säure.

Stark riechende, sehr explosive Flüssigkeit.

Hydroxylamin NH_2OH. Entsteht durch Reduktion von Salpetersäure (oder besser ihrem Äthylester) mit Zinn:

$$HNO_3 + 3H_2 = NH_2OH + 2H_2O.$$

Farblose Nadeln. Sehr leicht zersetzlich. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, z. B. Hydroxylamin-Chlorhydrat:

$$NH_2OH + HCl = NH_2OH \cdot HCl.$$

Chlorstickstoff, NCl_3, aus Ammoniak und Chlor:

$$NH_3 + 6Cl = NCl_3 + 3HCl.$$

Gelbe ölige Flüssigkeit, schon bei leiser Berührung heftig explodierend.

Jodstickstoff enthält außer Stickstoff und Jod auch noch in wechselnder Menge Wasserstoff: NJ_2H, oder auch $J_3N:NH_3$, aus Jod und Ammoniak, ebenfalls sehr explosiv.

Stickstoff und Sauerstoff.

Der Stickstoff bildet fünf verschiedene Sauerstoffverbindungen, von denen zwei Säureanhydride darstellen:

N_2O Stickoxydul.
NO Stickoxyd.
N_2O_3 Stickstoffsesquioxyd (Salpetrigsäureanhydrid).
NO_2 oder N_2O_4 Stickstoffdioxyd.
N_2O_5 Stickstoffpentoxyd (Salpetersäureanhydrid).

Stickoxydul N_2O.

Darstellung, 1. Durch Reduktion von Salpetersäure mit Zink neben Stickoxyd.

2. Rein aus Ammoniumnitrat durch Erhitzen:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Eigenschaften: Farbloses, süßlich schmeckendes Gas von schwachem Geruch. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chemisches Verhalten: Unterhält die Verbrennung, da es leicht Sauerstoff abgibt.

Verwendung: Da es beim Einatmen erst einen rauschartigen Zustand, dann Betäubung hervorruft, als leichtes Narkotikum für kleine Operationen (Lachgas).

Stickoxyd NO.

Darstellung: Aus Kupfer und Salpetersäure.

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Farbloses Gas. Wenig löslich in Wasser. Schwer kondensierbar. Nimmt an der Luft sofort noch ein Atom Sauerstoff auf und verbindet sich mit ihm zu NO_2 (s. u.). Ein Gemisch von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf verbrennt mit blendender, prachtvoll blauer Flamme.

Stickoxyd kann man auch direkt aus Luftstickstoff gewinnen, wenn man bei hoher Temp. elektrische Energie zuführt (elektrischer Flammenbogen). Dieses Verfahren wird im großen zur Gewinnung von Salpetersäure angewendet (Birkeland und Eyde). Die Wärmetönung dieses Vorganges ist $= -21{,}6$ Cal.

Stickstoffdioxyd NO_2.

Entsteht aus Stickoxyd an der Luft. Rotgelbe, erstickend riechende Dämpfe.

Bei niederer Temperatur besteht es nur als Stickstofftetroxyd N_2O_4 als eine bei 0^0 farblose, bei -10^0 erstarrende Flüssigkeit, die wenig über 0^0 durch den Zerfall der Moleküle in NO_2 anfängt gelb zu werden. Bei 22^0 verwandelt sich die Flüssigkeit in einen gelben Dampf, der sich bei höherer Temperatur immer dunkler färbt, bis schließlich bei 140^0 die Dissoziation in NO_2 vollständig ist (S. 43). Bei noch höherer Temp. (über 200^0) beginnt die weitere Dissoziation zu $O + NO$.

Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3. Bei Temperaturen unter -21^0 eine tiefblaue Flüssigkeit. Zersetzt sich schon unter 0^0.

Gibt mit wenig kaltem Wasser die

Salpetrige Säure, HNO_2. Ihre Salze (Nitrite) entstehen durch Erhitzen von salpetersauren Salzen. Die aus ihren Salzen in Freiheit gesetzte Säure zerfällt in Wasser, NO_2 und NO; sie macht aus Jodverbindungen das Jod frei (Nachweis im Trinkwasser). Einige ihrer Salze finden ausgedehnte Verwendung in der Technik (Diazotieren, vgl. org. Ch.).

Salpetersäureanhydrid N_2O_5. Aus der Salpetersäure durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd:

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5.$$

Farblose, leicht zersetzliche Prismen, explosiv.

Salpetersäure HNO_3 oder NO_2OH.

Vorkommen: Salpetersaure Salze entstehen bei der Verwesung von organischen Stoffen durch die Tätigkeit von Bakterien (Nitrifikation). Hauptquelle ihrer Bereitung ist ihr Natriumsalz, das in großen Lagern in Chile und Peru vorkommt (Chilisalpeter). Salpetersaure Salze werden in enormen Mengen zu

Düngezwecken (S. 121) verbraucht, ferner das Kaliumsalz zu Schießpulver (S. 165).

Darstellung: Aus Salpeter mit Schwefelsäure

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3.$$

Technisch wichtig ist die Gewinnung von S. aus NO durch Luft und Wasser, da das NO in großem Maßstabe dargestellt wird (s. o.).

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von spez. G. 1,56. Mischbar mit Wasser. Beim Destillieren einer bestimmten Lösung geht erst reines Wasser über, dann destilliert bei 120° konstant eine Salpetersäure von 68 % Gehalt und dem spez. G. 1,4. Dies ist die sog. konzentrierte Salpetersäure.

Ein Gemenge von 3 Volumen Salzsäure und 1 Volumen Salpetersäure heißt Königswasser. Es löst auch Gold und Platin (S. 98).

Chemisches Verhalten: Starke Säure, neben HCl am stärksten ionisiert (S. 56). Löst fast alle Metalle (außer Gold und Platin). Oxydiert viele Elemente, z. B. Zinn, Kohle, Phosphor zu Säuren, zerstört organische Stoffe, färbt die Haut gelb (Xanthoproteïnreaktion der Eiweißkörper). Wirkt überhaupt sehr energisch oxydierend und reduziert sich dabei zu niedrigen Oxyden des Stickstoffs. Verdünnte Salpetersäure wird durch naszierenden Wasserstoff direkt zu Ammoniak reduziert.

$$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O.$$

Rote rauchende Salpetersäure *(acid. nitricum fumans)* ist eine Salpetersäure, die Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält. Man stellt sie durch Destillation von Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure dar. Wirkt noch energischer als gewöhnliche Salpetersäure.

Nachweis: Salpetersaure Salze mit Kupfer und Schwefelsäure erhitzt geben die roten Dämpfe des Stickstoffdioxyds.

Eine Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure wird selbst durch Spuren von HNO_3 blau gefärbt. Da das gewöhnliche Wasser fast stets Spuren von Salpetersäure enthält, reine Milch dagegen nicht, so kann man dadurch Milch auf nachträglichen Wasserzusatz prüfen.

Phosphor.

Drei- und Fünfwertig. P; Atomgew. 31, Mol.-Gew. 124.

Historisches: Der Phosphor wurde fast gleichzeitig von Brand und Kunckel (um 1670) aus den Phosphaten des Harns dargestellt. Sein Name rührt von seiner Fähigkeit her, im Dunkeln zu leuchten. (*φωσφόρος* Lichtträger.)

Vorkommen: In der anorganischen Natur nur in Salzen; namentlich als phosphorsaurer Kalk in manchen Mineralien, in der Ackererde, in Pflanzen und Tieren, besonders in den Knochen.

Außerdem aber ist P ein wesentlicher Bestandteil der pflanzlichen und tierischen Substanz, und zwar in dreierlei Form: in P-haltigen Eiweißkörpern (Kasein), in den Nukleinen der Zellkerne und in den Lecithinen (s. Grundr. d. Biochemie).

Darstellung: Aus Knochenasche, die tertiäres Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ enthält, durch Glühen mit Sand und Kohle, wobei der Sand (Kieselsäure) die Phosphorsäure in Freiheit setzt, und die Kohle sie dann zu Phosphor reduziert. Dieser entweicht gasförmig und wird unter Wasser aufgefangen.

Eigenschaften: Der so erhaltene Phosphor ist eine gelblich-weiße, wachsweiche Masse, die bei 44° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Äußerst giftig. 0,1 g sind für einen erwachsenen Menschen tötlich. Leuchtet im Dunkeln an der Luft. Wenn man Phosphor in luftleeren Gefäßen kurze Zeit auf 300° erhitzt, geht er

in eine andere Modifikation über, den roten Phosphor. Dieser hat ganz andere Eigenschaften: Er leuchtet nicht, bleibt an der Luft bis ca. 200° unverändert, sublimiert ohne zu schmelzen, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ungiftig.

Eine dritte Modifikation ist der sog. metallische Phosphor, der entsteht, wenn man roten Phosphor in geschmolzenem Blei löst und erstarren läßt; dann scheiden sich schwarze, metallglänzende Kristalle aus, die noch beständiger sind als der rote Phosphor und vielleicht nur gut ausgebildete Kristalle der letzteren Modifikation darstellen.

Die Gasdichte des P beträgt 62. Demnach ist sein Molekulargewicht = 124. Nun ergibt sich aber aus den Verbindungen des Phosphors, daß man sein Atomgewicht zu 31 annehmen muß, folglich ist in diesem Falle das Mol.-G. das vierfache des Atomgewichtes; das Phosphormolekül muß im Gaszustande vieratomig sein.

Chemisches Verhalten: Der gelbe Phosphor verbindet sich sehr leicht mit Sauerstoff. An feuchter Luft zerfließt er unter Bildung von phosphoriger Säure H_3PO_3; beim Erhitzen an trockener Luft (schon bei 60°) oder im Sauerstoffstrom verbrennt er mit helleuchtender Flamme zu Phosphorpentoxyd P_2O_5. Er verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft mit Chlor, Brom und Jod. Der rote Phosphor reagiert viel weniger energisch.

Nachweis: Phosphor enthaltende Substanzen, z.B. vergiftetes Brot, Mageninhalt usw., geben beim Kochen mit Wasser im Dunkeln leuchtende Dämpfe. Man kann den Phosphor durch eine Röhre hindurch destillieren, wobei sie zu leuchten beginnt.

Verwendung: In der Medizin. Früher zu Zündhölzern: Die alten Zündhölzchen bestanden aus einem Holzstäbchen, das an dem einen Ende in Schwefel gesteckt und dann noch mit einem aus Phosphor und Gummi arabicum bestehenden Köpfchen versehen wurde. Die sog. schwedischen

Zündhölzer haben statt dessen eine Zündmasse ohne Schwefel und Phosphor, die meist aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon besteht. Das Holz wird zur Erzielung größerer Leuchtkraft mit Paraffin getränkt. Die Streichmasse der Schachteln enthält u. a. roten Phosphor. Wegen der großen Gesundheitsschädlichkeit des Phosphors (Knochenerkrankungen) ist seine Verwendung verboten worden. Er ist vielfach durch andere, wenig giftige Verbindungen ersetzt worden.

Phosphor und Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff PH_3 entspricht dem Ammoniak.

Darstellung: 1. Aus Phosphor und Natronlauge (siehe S. 132).

2. Aus Phosphorcalcium und Wasser:

$$P_2Ca_3 + 6H_2O = 2PH_3 + 3Ca(OH)_2.$$

Der so dargestellte Phosphorwasserstoff ist ein farbloses, widrig knoblauchartig riechendes, sehr giftiges Gas. Es enthält etwas flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemengt und ist infolgedessen selbstentzündlich. Reiner PH_3 ist nicht selbstentzündlich, aber brennbar mit weiß leuchtender Flamme.

Er ist ähnlich dem Ammoniak, aber schwächer, basenbildend; man nennt das Kation PH_4^+ (vom fünfwertigen P) Phosphonium, gleich dem Ammonium NH_4. Die Base bildet Salze, z. B. Phosphoniumjodid PH_4J usw., die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

Die Gasdichte des PH_3 ist $= 17$, daraus folgt sein Mol.-G. $= 34$ und daraus, daß das Atomgewicht des Phosphors nicht $= 62$ sein kann, sondern $= 31$ sein muß, da man dem Phosphorwasserstoff nach Analogie mit dem Ammoniak die Formel PH_3 zuschreiben muß.

Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4, entsprechend dem Hydrazin N_2H_4, scheidet sich beim Abkühlen

des unreinen Gases (s. o.) ab. Er entzündet sich, sobald er mit Luft in Berührung kommt. Es gibt auch einen festen Körper $P_{12}H_6$.

Phosphor und Halogene.

Die Verbindungen des Phosphors mit Cl, Br, J entstehen durch direkte Vereinigung der Elemente.

Phosphortrichlorid PCl_3. Farblose Flüssigkeit. Geht durch Wasser in phosphorige Säure über:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

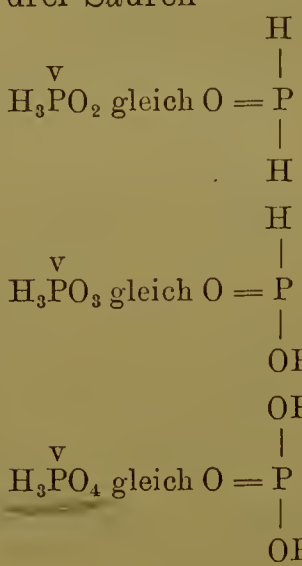
Phosphorpentachlorid PCl_5 aus dem Trichlorid + 2 Chlor. Kristallinischer gelblich-weißer Körper. Geht mit wenig Wasser in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ über. Viel Wasser gibt Phosphorsäure:

$$PCl_5 + 4H_2O = PO(OH)_3 + 5HCl.$$

Ähnlich sind die Brom- und Jodverbindungen.

Phosphor und Sauerstoff.

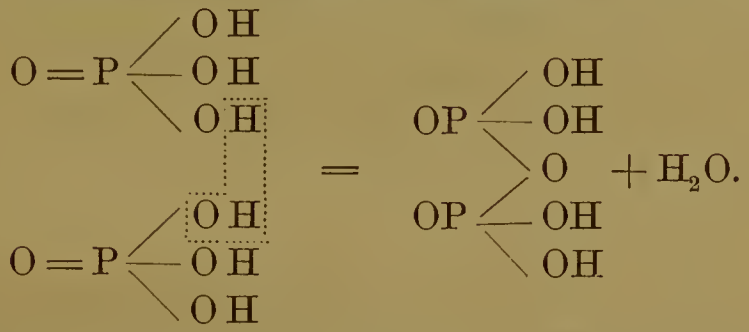
Der Phosphor bildet 3 Sauerstoffverbindungen:
Phosphorsuboxyd P_4O
Phosphorsesquioxyd P_4O_6
Phosphorpentoxyd P_2O_5 (Phosphorsäureanhydrid)
und drei Säuren



Alle Säuren leiten sich vom fünfwertigen Phosphor ab. Die unterphosphorige Säure hat nur ein Wasserstoffion, ist also einbasisch; die phosphorige Säure hat zwei, ist also zweibasisch; die Phosphorsäure ist dreibasisch.

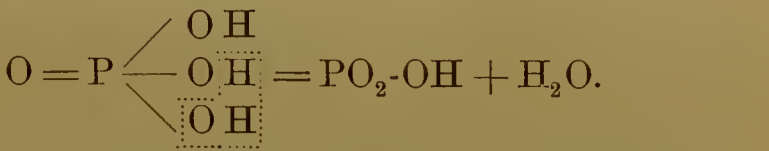
Die Phosphorsäure kann mehr oder weniger Wasser abspalten und bildet demgemäß mehrere Anhydride. Soweit diese noch H enthalten, sind sie noch Säuren und werden daher als Anhydrosäuren bezeichnet. Die Anhydride der Phosphorsäure sind folgende:

1. Aus zwei Molekülen Phosphorsäure spaltet sich durch Erhitzen ein Molekül Wasser ab:



Die Säure heißt Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7$). Sie enthält vier H-Ionen, ist also vierbasisch.

2. Ein Molekül Phosphorsäure spaltet bei Rotglut ein Molekül Wasser ab:



Diese Säure heißt Metaphosphorsäure (HPO_3). Sie enthält ein H^+, ist also einbasisch. Sie entspricht der Salpetersäure HNO_3.

3. Zwei Moleküle Phosphorsäure spalten drei Moleküle Wasser ab:

$$2H_3PO_4 = P_2O_5 + 3H_2O.$$

Dieser Körper enthält kein H-Ion mehr, ist also keine Säure. Es ist das eigentliche Phosphorsäureanhydrid.

Unterphosphorige Säure H_3PO_2. Das Bariumsalz resp. Natriumsalz entsteht durch Kochen von gelbem Phosphor mit Bariumhydroxyd oder Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung, neben Phosphorwasserstoff:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3H_2PO \cdot ONa + PH_3 \text{ (s. o.).}$$

Die freie Säure wird aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure dargestellt.

Zerfließliche, farblose Kristalle. Starkes Reduktionsmittel.

Phosphorige Säure H_3PO_3 entsteht durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, ferner aus Phosphortrichlorid durch Wasser.

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Farblose, zerfließliche Kristallmasse. Wirkt stark reduzierend, indem sie sich zu Phosphorsäure oxydiert.

Phosphorsäure, auch Orthophosphorsäure (*acidum phosphoricum*) H_3PO_4 entsteht aus ihrem Anhydrid P_2O_5 durch heißes Wasser. Man stellt sie aus Knochenasche, die phosphorsaures Calcium enthält, durch Schwefelsäure dar.

Farblose Prismen, die an der Luft zerfließen. Völlig ungiftig.

Sie bildet als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, die man als primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate bezeichnet.

NaH_2PO_4 primäres oder Mononatriumphosphat,
Na_2HPO_4 sekundäres oder Dinatriumphosphat,
Na_3PO_4 tertiäres oder Trinatriumphosphat.

Phosphorsäure spielt im Haushalt der organischen Wesen eine ungemein wichtige Rolle. Sie ist organisch gebunden im Kasein, sowie in der Substanz der Zellkerne, der Nukleïnsäure, enthalten, ferner als Ester des Glycerins in dem physiologisch sehr interessanten und lebenswichtigen Lecithin (s. Grundr. d. Biochemie), bildet ferner als phosphorsaurer Kalk den

Hauptbestandteil der Knochensubstanz. Ebenso ist sie für die Pflanzen unentbehrlich. Man muß deshalb den Boden mit Phosphaten düngen. (Thomasschlacke s. b. Eisen S. 200.) Darauf hingewiesen zu haben, ist das unsterbliche Verdienst Justus v. Liebigs, der zuerst die künstliche Düngung des Bodens einführte (s. a. S. 121 und bei Kalium S. 163).

Nachweis: Molybdänsaures Ammonium gibt einen gelben Niederschlag, der in HNO_3 nicht löslich ist. $AgNO_3$ gibt einen gelben Niederschlag.

Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ entsteht durch Erhitzen von Orthophosphorsäure auf 260°.

Kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. $AgNO_3$ gibt einen weißen Niederschlag.

Metaphosphorsäure HPO_3. Aus Ortho- oder Pyrophosphorsäure durch Erhitzen auf 300°, oder aus Phosphorpentoxyd P_2O_5 mit kaltem Wasser.

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3.$$

Glasartige, durchsichtige Masse *(Acid. phosphoricum glaciale)*. Leicht in Wasser löslich. Fällt Eiweißlösungen (Unterschied gegen Ortho- und Pyrophosphorsäure). Geht mit kaltem Wasser langsam, mit heißem schnell in Orthophosphorsäure über.

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd P_2O_5 entsteht durch Verbrennen des Phosphors an trockener Luft oder in Sauerstoff.

Weiße, sehr lebhaft Wasser anziehende Masse. Wird als sehr energisches Mittel zum Trocknen der Gase und zur Wasserentziehung aus Verbindungen angewendet.

Phosphor und Schwefel.

Durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid P_2S_3 und das Pentasulfid P_2S_5 zu erwähnen sind.

Arsen.

As; Atomgewicht 74,5, Molekulargewicht 298.

Vorkommen: Selten gediegen. In vielen Mineralien an Metalle gebunden, z. B. Mißpickel FeSAs. Ferner als Arsenikblüte As_2O_3, Realgar As_2S_2, Auripigment As_2S_3.

Nach neueren Untersuchungen ist das Arsen in sehr geringen Mengen ein konstanter Bestandteil vieler tierischen Gewebe, besonders der Haut und der Haare.

Darstellung: Aus Arsentrioxyd durch Reduktion mit Kohle:

$$As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO.$$

Eigenschaften: Arsen ist dimorph. Das kristallisierte Arsen ist eine grauweiße, metallisch-glänzende Masse vom spez. G. 5,7. Verdampft bei 400° ohne zu schmelzen. Ferner existiert es noch in einer nur bei sehr tiefen Temperaturen beständigen gelben Modifikation.

Chemisches Verhalten: Die Gasdichte des Arsens ist = 150, also ist sein Mol.-G. 300. Sein Atomg. ist = 75, also ist sein Molekül ebenfalls, wie das des Phosphors, vieratomig.

Arsen verbrennt beim Erhitzen an der Luft. Entzündet sich in Chlorgas.

Arsenwasserstoff AsH_3. Entsteht bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf Arsenverbindungen (S. 47). Farbloses, widrig riechendes, sehr giftiges Gas. Wird beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in Arsen und Wasserstoff zerlegt: Das Arsen setzt sich dann als schwarzer Belag auf dem Glase fest (Arsenspiegel).

Man benutzt dies zum Nachweis von Arsen, indem man die zu untersuchende Substanz, z. B. vergiftete Speisen, mit Zink und Salzsäure zusammenbringt und den sich entwickelnden Wasserstoff durch ein Glasrohr

leitet, das an einer Stelle erwärmt wird. Dann scheidet sich hinter dieser Stelle schwarzes Arsen ab (Marshscher Apparat). Sehr empfindlicher Nachweis.

Arsen und Halogene. Ähnlich den Phosphorverbindungen. Das Pentachlorid, -bromid usw. sind indessen nicht bekannt. Arsentrichlorid $AsCl_3$.

Arsen und Sauerstoff.

Arsen hat zwei Oxydationsstufen, denen zwei Säuren entsprechen.

As_2O_3	H_3AsO_3
Arsentrioxyd	Arsenige Säure
As_2O_5	H_3AsO_4
Arsenpentoxyd	Arsensäure.

Arsentrioxyd, weißer Arsenik, Arsenigsäureanhydrid, gewöhnlich fälschlich als arsenige Säure *(Acidum arsenicosum)* bezeichnet, kommt in der Natur als Arsenikblüte vor. Es wird im großen bei der Verhüttung arsenhaltiger Erze gewonnen und zur Reinigung in eisernen Cylindern sublimiert. Weißes Pulver oder glasartige Masse, sehr giftig. Schwer löslich in Wasser. Wirkt reduzierend. Wird in der Medizin angewendet, besonders als Kaliumsalz *(Liquor Fowleri)*.

Die arsenige Säure H_3AsO_3 ist in freiem Zustande nicht bekannt. In ihren Salzen ist sie dreibasisch.

Arsensäure H_3AsO_4 entsteht durch Oxydation von Arsen mit Salpetersäure. Zerfließliche Kristalle. Dreibasische Säure. Die Arsensäure gibt wie die Phosphorsäure durch Wasserabspaltung zuerst Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$ und dann Metarsensäure $HAsO_3$, schließlich das Arsensäureanhydrid As_2O_5, weiße glasartige Masse (vgl. Phosphorsäureanhydrid S. 133).

Arsentrisulfid As_2S_3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der arsenigsauren Salze gelbes Arsentrisulfid. Kommt in der Natur als Auripigment vor.

Arsenpentasulfid As_2S_5. Durch Schwefelwasserstoff aus erwärmten sauren Lösungen von arsensauren Salzen. Gelbes Pulver.

Arsendisulfid As_2S_2. Kommt in der Natur in rubinroten Kristallen als Realgar vor.

Ersetzt man in der arsenigen oder in der Arsensäure den Sauerstoff durch Schwefel, so entstehen die sogenannten Sulfosäuren:

H_3AsS_3 Sulfarsenige Säure,
H_3AsS_4 Sulfarsensäure.

Ihre Alkalisalze entstehen durch Auflösen von Schwefelarsen in Schwefelkalium:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Die Arsenverbindungen spielen heute eine immer wachsende Rolle in der Medizin, da sie ausgesprochene spezifische Wirkungen gegen Protozoenkrankheiten (Malaria, Syphilis, Schlafkrankheit) haben. Die wertvollsten Präparate scheinen das Atoxyl sowie das Salvarsan, beides komplizierte organische Arsenverbindungen, zu sein (s. org. Ch.).

Antimon (Stibium).

Sb; Atomgewicht 120.

Das Antimon nähert sich in seinem Verhalten bereits sehr den Metallen.

Vorkommen: In der Natur hauptsächlich als Grauspießglanzerz Sb_2S_3. Ferner in vielen anderen Mineralien.

Darstellung: Grauspießglanzerz wird an der Luft erhitzt (geröstet), wobei es in Sb_2O_3 übergeht. Dies wird dann mit Kohle reduziert. (Allgemeine Darstellungsweise der Metalle.)

Silberweißes, stark glänzendes Metall, spez. G. 6.7. Sehr spröde, läßt sich pulvern. Ferner existiert das Antimon in einer schwarzen und einer sehr labilen gelben Modifikation.

Verbrennt beim Erhitzen an der Luft, sowie in Chlorgas. Unlöslich in Salzsäure. Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure H_3SbO_4.

Antimonwasserstoff SbH_3 völlig analog dem Arsenwasserstoff; der schwarze Antimonfleck ist aber im Gegensatz zum Arsenspiegel (s. o.) unlöslich in Hypochloritlösung.

Antimontrichlorid $SbCl_3$ aus Chlor und Antimon. Farblose, weiche Masse *(Butyrum Antimonii)* wird in der Baumwollfärberei als Beize verwendet. Viel Wasser scheidet ein weißes Pulver ab: Algarotpulver (von dem italienischen Arzte Algarotus, der es als Heilmittel verwendete).

Antimonpentachlorid $SbCl_5$ aus dem Trichlorid durch Chlor. Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit.

Die **Sauerstoffverbindungen des Antimons** entsprechen im wesentlichen denen des Arsens. Man kennt das Trioxyd Sb_2O_3 (ungenau als antimonige Säure bezeichnet) und das Pentoxyd Sb_2O_5 (Antimonsäureanhydrid). Indessen zeigt sich hier schon der metallische Charakter des Antimons. Das Trioxyd ist kaum noch eine Säure. Man kennt zwar einige Salze, z. B. das Kaliumsalz; doch sind auch diese sehr unbeständig. Dagegen bildet das Antimon in dieser Oxydationsstufe mit starken Säuren Salze, fungiert also als Base.

$$\underset{\text{Antimontrioxydhydrat}}{Sb(OH)_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3NO_2OH} = \underset{\text{Antimonnitrat.}}{Sb(NO_3)_3} + 3H_2O$$

Außerdem gibt es noch ein basisches Hydrat des Antimons, das die Formel SbO . OH hat. Dieses bildet Salze, in denen das einwertige Kation SbO die Stelle eines Metalls vertritt. Es ist deshalb auch besonders als **Antimonyl** bezeichnet worden. Es bildet z. B.

$(SbO)NO_3$ Antimonylnitrat.

Das wichtigste Salz dieser Base ist der Brechweinstein, der ein weinsaures Antimonylkalium darstellt (s. org. Chemie).

Die Antimonsäure H_3SbO_4 ist eine schwache Säure und bildet ein Anhydrid Sb_2O_5.

Vanadin V, **Niob** Nb, **Tantal** Ta

sind drei seltene Elemente, die in naher Beziehung zur Phosphorgruppe stehen, der auch ihre Verbindungen entsprechen. Sie stehen auf der Grenze zu den Metallen, denen die Elemente äußerlich gleichen. V bildet ein zweiwertiges Kation V″; die höheren Oxydstufen sind Säuren.

Das Tantal hat dadurch Bedeutung erlangt, daß man das sehr schwer schmelzbare Metall zu Fäden für elektrische Glühlampen und zu Schreibfedern benutzt; auch für chirurgische Instrumente wurde es vorgeschlagen. V kommt in den Blutkörpern der Ascidien vor.

Kohlenstoff.

C; Atomgewicht 12. Vierwertig.

Vorkommen: In freiem Zustande als Diamant, Graphit und Kohle. Ferner stellt er den wesentlichen Bestandteil der „organischen“ Körper, d. h. der Stoffe des Tier- und Pflanzenreiches dar; außerdem bildet er in den kohlensauren Salzen sehr häufig vorkommende Mineralien; namentlich kohlensaurer Kalk ist ein sehr wichtiger gebirgsbildender Stoff (Kalkberge, Dolomite).

Eigenschaften: Der Kohlenstoff ist in drei Modifikationen bekannt:

1. als **Diamant** kristallisiert. Diamanten finden sich u. a. in Brasilien, Indien, Deutsch-Südwestafrika und Englisch-Südafrika. Reguläre Kristalle von starkem Glanz, großem Lichtbrechungsvermögen und großer Härte; der Diamant ist der härteste Körper, den wir kennen. Er verbrennt im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxyd. Moissan glückte es (1895), kleine Diamanten künstlich zu erhalten.

2. **Graphit** kristallisiert hexagonal. Er ist eine grauschwarze, weiche Masse, findet sich in Sibirien,

Ceylon und Kalifornien. Wird durch starkes Glühen von Siliciumcarbid (S. 146) technisch hergestellt. Wird zu Bleistiften und zu feuerfesten Gefäßen und Anstrichfarben benutzt. Wenn man kohlenstoffhaltiges Eisen in Salzsäure löst, bleibt der Kohlenstoff zum Teil als Graphit zurück (S. 199).

3. **Amorphe Kohle** entsteht durch Zersetzung (Verkohlung) organischer Substanzen. Die reinste Kohle ist der Kienruß, der durch unvollkommenes Verbrennen z. B. von Terpentinöl entsteht. Die Holzkohle, durch Verkohlen von Holz gewonnen, ist sehr porös; sie hat die Fähigkeit, Fäulnisstoffe und ähnliche Substanzen aufzunehmen (Adsorption); sie wird deshalb als Filter und zur Desinfektion benutzt. In noch höherem Maße hat diese Eigenschaften die Tierkohle und Knochenkohle, die man aus tierischen Geweben (Blut, Knochen) erhält, die außerdem viele Farbstoffe ihren Lösungen entzieht.

Gaskohle setzt sich bei der Leuchtgasfabrikation in den Röhren ab; sie ist sehr hart und leitet Elektrizität gut; sie wird deshalb zu galvanischen Batterien und Bogenlichtlampen benutzt. Koks ist die geglühte Kohle der Gasfabriken, die in den Retorten zurückbleibt. In der Natur findet sich fossile Kohle aus alten Pflanzenbeständen gebildet: Braunkohle, Torf, die verhältnismäßig wenig Kohlenstoff enthalten (bis 70 %); Steinkohle, die bis 90 %, und Anthracit, der 96—98 % enthält. Sie enthalten außerdem noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und die sog. Asche, die aus Kieselsäure und verschiedenen Salzen besteht.

Chemisches Verhalten: Der Kohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temp. in jeder Form sehr beständig, nur die energischsten Mittel greifen ihn an, z. B. rauchende Salpetersäure. Er schmilzt auch bei sehr hohen Temp. nicht; 1913 scheint es Lummer gelungen zu sein, C im elektrischen Lichtbogen zu schmelzen. Beim Erhitzen verbindet er sich

mit Sauerstoff in einer exothermischen Reaktion zu CO, resp. CO_2, ferner in endothermischen Prozessen mit H zu Acetylen, mit N zu Cyan $(CN)_2$ (vgl. org. Ch.). Er ist vierwertig, doch haben seine Atome die Fähigkeit, sich gegenseitig zu langen Ketten zu binden und auch ringförmige Verbindungen zu schließen. Dadurch ist die Zahl der Kohlenstoffverbindungen eine ganz ungeheure, und man hat sich gewöhnt, ihr Studium einem besonderen Zweige der Chemie zu überweisen, der sog. organischen Chemie.

Alter Gewohnheit folgend, besprechen wir hier nur die Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs und einige andere einfachste Verbindungen.

Ein eigenartiges Oxyd ist das Kohlensuboxyd

$$C_3O_2 \text{ oder } O=C=C=C=O.$$

Kohlenoxyd CO. Entsteht durch Verbrennen von Kohle bei höherer Temperatur und ungenügendem Luftzutritt, indem das zuerst entstehende Kohlendioxyd bei über 700° durch die überschüssige Kohle reduziert wird.

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Ein Gemisch von CO und N ist das sog. Generatorgas.

Aus Wasser und glühenden Kohlen entsteht ein Gemisch von CO und Wasserstoff:

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Dieses Gemisch findet als Wassergas in der Technik Anwendung. Es brennt mit sehr schwach leuchtender, aber sehr heißer Flamme. Der allgemeineren Verwendung steht seine Giftigkeit bei völliger Geruchlosigkeit entgegen.

Farbloses, geruchloses Gas, schwer kondensierbar. Siedet bei —190° unter Atmosphärendruck, schmilzt bei —211°. Heftiges Blutgift, das sich mit dem Blutfarbstoff verbindet und dadurch die Sauerstoffaufnahme verhindert (Kohlenoxydhämoglobin) (s. Grundriß der Biochemie). Verbrennt mit bläulicher Flamme zu

Kohlendioxyd CO_2. Zersetzt sich von ca. 300° an z. T. in $CO_2 + C$.

Kohlendioxyd CO_2, vulgo **Kohlensäure.** Frei in der Luft (normal ca. 0,04 Vol.-%) und in Quellen. Gebunden besonders an Kalk, als Calciumcarbonat, das mächtige Gebirge bildet (Kalkstein, Kreide, Dolomit). Entsteht beim Verbrennen von Kohle, sowie aus den Salzen der Kohlensäure durch Salzsäure oder Schwefelsäure:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Es ist also das Anhydrid der Kohlensäure H_2CO_3. Farbloses, geruchloses Gas, ziemlich leicht löslich in Wasser. Ein Liter wiegt fast genau 2 g. Es ist nicht giftig, verhindert aber, in größerer Menge der Atemluft beigemischt, die Atmung, man erstickt in Kohlendioxyd. Kritische Temperatur 31° C. Bei dieser Temperatur läßt es sich durch 77 Atmosphären Druck verdichten. Kp. — 78°. Läßt man flüssiges Kohlendioxyd schnell verdunsten, so erstarrt ein Teil zu fester Kohlensäure (Kohlensäureschnee für Kältemischungen), die sehr langsam verdunstet, da sie die Wärme schlecht leitet. Es ist nicht brennbar, da es die letzte Oxydationsstufe des Kohlenstoffs darstellt, also keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann. Zerfällt erst bei über 2000° z. T. in $CO + O$.

Kohlendioxyd spielt in der Natur eine große Rolle. Es ist in der Luft enthalten; aus ihr nehmen es die Pflanzen auf und reduzieren es bei Gegenwart von Wasser zu Formaldehyd $H \cdot CHO$. Aus diesem entstehen durch Kondensation Zucker $C_6H_{12}O_6$, die wieder das Material für alle weiteren Synthesen in der Pflanze abgeben. Dieser Reduktionsprozeß des CO_2 erfordert Zufuhr von Energie, welche die Pflanze der strahlenden Energie (Licht) der Sonne entnimmt. (S. 80.) Dabei dient der grüne Farbstoff (Chlorophyll) als Vermittler der Energieübertragung. Bei dem Prozeß wird Sauerstoff frei: $CO_2 + H_2O = H \cdot CHO + O_2$. Die Tiere ver-

brennen in ihrem Organismus diese pflanzlichen Stoffe zu Kohlendioxyd, das sie ausatmen. So macht also das Kohlendioxyd einen großen Kreisprozeß durch.

Die dem Kohlendioxyd entsprechende Säure ist eine zweibasische, die **Kohlensäure** H_2CO_3 oder $OC<^{OH}_{OH}$

Schwefelkohlenstoff CS_2 entsteht, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Farblose, faulig riechende, erst bei —116° erstarrende Flüssigkeit. Stark lichtbrechend, Sdp. 47°. Brennt mit bläulicher Flamme. Löst viele Stoffe, z. B. Phosphor, Schwefel, Jod, Harze. Wird zum Vulkanisieren des Kautschuk verwendet. Die Dämpfe sind leicht entzündlich und sehr giftig.

Kohlenoxysulfid COS. Unangenehm riechendes Gas, brennbar.

Leuchtgas.

Wenn man Steinkohle unter Luftabschluß erhitzt, so gibt sie die in ihr noch vorhandenen flüchtigen Bestandteile ab, und es bleiben nur der Kohlenstoff und die nicht flüchtigen Aschenbestandteile zurück. Es geschieht dies in großen Retorten. Die entweichenden Bestandteile sind:

1. **Ammoniak,** resp. kohlensaures Ammonium, das in verdünnten Säuren aufgefangen wird. Diese „Gaswässer" werden auf Ammoniak verarbeitet (s. S. 121).

2. **Der Steinkohlenteer** ist ein Gemenge einer großen Anzahl mehr oder minder flüchtiger, flüssiger und fester Stoffe, das in gekühlten Vorlagen aufgefangen wird. Er ist die Fundgrube sehr vieler wichtiger Stoffe geworden, die namentlich für die Farbstofftechnik von außerordentlichem Werte geworden sind, wie z. B. Benzol, Anilin, Naphthalin, Anthracen, oder zu anderen Zwecken, z. B. denen der Heilkunde, dienen, wie Carbolsäure usw. (vgl. org. Ch.).

3. **Leuchtgas,** ein Gemenge verschiedener Gase, das als Stoff für Heizung und Beleuchtung große Be-

deutung erlangt hat. Es besteht im wesentlichen aus Wasserstoff (ca. 40 %) und Grubengas CH_4, dem als eigentlich leuchtende Bestandteile Äthylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2 beigemengt sind. Seine Giftigkeit verdankt es einer Beimengung von 5—7 % Kohlenoxyd, seinen Geruch dem Acetylen.

Ähnlich verhält sich bei der Destillation Braunkohle, doch treten dabei noch andere Stoffe auf (Vaselin, Benzin usw., s. org. Ch.).

Verbrennung und Flamme.

Eine Verbrennung im chemischen Sinne ist eine Vereinigung eines Stoffes mit Sauerstoff. Eine Verbrennung im physikalischen Sinne ist ein Prozeß, der unter Wärme- und Lichtentwicklung vor sich geht, meist mit dem Bilde einer Flamme. Eine Flamme entwickelt sich nur dort, wo ein Gas in einem anderen verbrennt. Feste Körper verbrennen wohl unter Erglühen, aber nie mit Flamme. Reiner Kohlenstoff verbrennt ohne Flamme, da er nicht in den gasförmigen Zustand übergeht. Gewöhnliche Kohle dagegen spaltet beim Erwärmen, wie wir sahen, gasförmige, brennbare Substanzen ab, die dann mit Flamme verbrennen.

Die Verbrennung von Gasen in Sauerstoff ist die häufigste Ursache der Flammenbildung. Doch ist die Verbrennung eine relative Erscheinung. Wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas in Sauerstoff verbrennen, so verbrennt Sauerstoff umgekehrt in diesen Gasen, wie sich experimentell zeigen läßt, und zwar unter Bildung einer Sauerstoffflamme.

Wenn ein reines Gas in einem anderen brennt, ist seine Flamme meist sehr schwach leuchtend, wie z. B. die Wasserstoffflamme an der Luft. Stark leuchtend ist eine Flamme nur dann, wenn sie feste, nicht vergasbare Partikelchen enthält. Diese können entweder von den strömenden Gasen mechanisch mitgeführt sein,

wie z. B. Staub usw., oder sie können sich bei dem Prozeß der Verbrennung erst bilden. Während z. B. Methan CH_4 an der Luft direkt zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, also nicht leuchtet, scheidet sich beim Verbrennen von Acetylen C_2H_2, das beträchtlich mehr Kohlenstoff enthält, ein Teil dieses Kohlenstoffes in festen Partikelchen in der Flamme ab, die nun beginnen zu glühen: die Flamme leuchtet. Man kann dies nachweisen, indem man in die Flamme ein kaltes Stück Porzellan oder dergl. hält; es schlägt sich schwarzer Kohlenstoff, Ruß, darauf nieder.

Das Bild einer solchen Flamme, z. B. einer Stearinkerze, ist also folgendes: Das Stearin zersetzt sich an dem heißen Docht in verschiedene Kohlenwasserstoffe, u. a. Äthylen. Dieses wird also verbrannt. Die entstehende Flamme läßt deutlich drei Schichten unterscheiden:

1. den Kern. Dieser besteht aus unzersetzten Gasen, die vorläufig, von der Luft abgeschlossen, nicht verbrennen können.

2. die leuchtende Schicht. In dieser geht die Zersetzung des Äthylens unter Abscheidung von Kohlenstoff vor sich, der, zur Weißglut gebracht, leuchtet.

3. den Mantel, eine kaum sichtbare, schwach bläulich leuchtende Schicht, in der die eigentliche Verbrennung auch des Kohlenstoffs beendigt wird, weil hier genügend Luft zugeführt wird. Hier ist die heißeste Stelle der Flamme.

Genau so verhält sich z. B. die Leuchtgasflamme. Wenn man aber das Leuchtgas vor der Verbrennung mit so viel Luft mischt, daß jedes Kohlenstoffpartikelchen, das bei der Zersetzung des Äthylens entsteht, sofort damit in Berührung tritt, so hört das Leuchten auf: die Flamme wird aber dadurch viel heißer. Zu diesem Zwecke dient der vielbenutzte Bunsenbrenner.

Andererseits gibt es zahlreiche Mittel, um einer Flamme einen möglichst großen Leuchteffekt zu ver-

leihen. Solche Brenner, welche eine möglichst große leuchtende Fläche zu erzielen suchen, sind z. B. der Argandbrenner, der Regenerativbrenner u. a., doch wurden diese durch die Einführung des Gasglühlichts (s. bei Thorium S. 149) fast völlig verdrängt, das seinerseits auf der Anwendung besonders stark leuchtender Stoffe basiert. Auch das Acetylen dient vielfach als Leuchtquelle (s. org. Chemie).

Silicium.

Si; Atomgewicht 28. Vierwertig.

Vorkommen: In der Natur als Kieselsäure und kieselsaure Salze sehr weit verbreitet. Etwa $^1/_4$ unserer Erdrinde besteht aus Silicium. Es bildet den Grundstein der anorganischen Natur, wie der Kohlenstoff den der organischen. Denn fast alle gebirgsbildenden Gesteine enthalten Silicium: Granit, Gneis, Basalt, Ton, Schiefer u. a. Auch der Sand und die Ackererde bestehen hauptsächlich aus Kieselsäure. Nur dem Kalk ist eine annähernd so wichtige Rolle zuzuschreiben. Die Kieselsäure ist in diesen Gesteinen hauptsächlich an Calcium, Kalium und Aluminium gebunden.

Darstellung: Aus Siliciumdioxyd (Quarz) durch Reduktion mit Magnesium:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO.$$

Hierbei erhält man es als amorphes braunes Pulver.

Kristallisiert erhält man es durch Glühen von Kieselfluorkalium mit Zink oder Aluminium. Schwarze Oktaëder. Bleibt beim Glühen an der Luft unverändert, wird nicht durch Säuren angegriffen, löst sich aber in kochender Kalilauge zu Kaliumsilikat.

Siliciumwasserstoff SiH_4, aus Magnesiumsilicid $SiMg_2$ und konz. Schwefelsäure, ein in reinem Zustande nicht selbstentzündliches Gas, das durch Beimengung von flüssigem Siliciumwasserstoff Si_2H_6 (vgl. Phosphorwasserstoff S. 129) sich an der Luft leicht entzündet.

Siliciumchlorid $SiCl_4$ aus Silicium und Chlor. Farblose Flüssigkeit. Ähnlich Bromid und Jodid.

Siliciumfluorid SiF_4. Aus Siliciumdioxyd (Quarz) SiO_2 und Fluorwasserstoff HF. Gasförmig. Diese Reaktion erklärt die Empfindlichkeit der Silikate, z. B. Glas, gegen Flußsäure. Mit Wasser bildet es die Kieselfluorwasserstoffsäure.

$$3SiF_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 2H_2SiF_6.$$

Siliciumcarbid (Siliciumkohlenstoff, **Carborundum**) CSi. Ein Repräsentant einer in neuerer Zeit sehr wichtig gewordenen Klasse von Kohlenstoffverbindungen, die durch Erhitzen von Kohle mit Metalloxyden im elektrischen Ofen dargestellt werden. Das Siliciumcarbid entsteht aus Kohle und Sand bei 2000°. Es sind grünglänzende Kristalle von großer Widerstandsfähigkeit und Härte, die nur dem Diamanten und dem Borcarbid nachsteht; es wird deshalb als ausgezeichnetes Schleifmaterial verwendet.

Siliciumdioxyd SiO_2, **Kieselsäureanhydrid** kommt in der Natur in mannigfachen Formen vor. Kristallisiert u. a. als: Quarz, Bergkristall[1]) (farblos), Rauchtopas (gelb), Amethyst (violett). Mikrokristallinisch u. a. als: Chalcedon, Achat, Chrysopras, Feuerstein. Amorph als Opal, Kieselsinter, Sand usw.

Verwendung: 1. für optische Zwecke (Bergkristall), 2. zur Fabrikation von Glas, Mörtel, Kalksandsteinen usw., 3. zu mehr oder minder durchsichtigen „Quarzglas"-Geräten in der chem. Großindustrie und im Laboratorium (durch Schmelzen von Quarz in elektrischen Öfen oder im Knallgasgebläse).

Ferner findet sich Kieselsäureanhydrid in den Panzern kleinster Lebewesen, der Diatomeen, die massenhafte Ablagerungen bilden (Kieselgur, Infusorien-

---

[1]) *κρύσταλλος* bedeutet griechisch Eis. Der Bergkristall wurde von den Griechen so genannt, und der Name „Kristall" ging von ihm auf die andern Körper über.

erde). Zur Wärmeisolierung von Dampfleitungen und zur Darstellung von Dynamit benutzt (s. org. Chemie). Auch manche höhere Pflanzen, z. B. Bambus, häufen Kieselsäure auf; sowie ferner einige Schwämme (Kieselschwämme). Auch andere tierische Gewebe enthalten geringe Mengen Silicium, am meisten Vogelfedern; z. T. in organischer Bindung.

Darstellung: Versetzt man kieselsaures Natrium oder Kalium mit Salzsäure, so scheidet sich eine Gallerte aus, die nach dem Trocknen ein feines Pulver darstellt und jetzt die Formel H_2SiO_3 besitzt, also eine (Meta-)Kieselsäure darstellt. Diese geht durch Glühen in SiO_2 über. Amorphes, weißes Pulver, Sp. 1700°. Künstlich dargestelltes SiO_2 löst sich in Alkalien zu Alkalisilikat, das natürliche kristallisierte nicht.

Orthokieselsäure $Si(OH)_4$. Eine Lösung von reiner Kieselsäure erhält man durch Dialyse einer Lösung von kieselsaurem Natrium, die überschüssige freie Salzsäure enthält. In dieser ist Kieselsäure löslich. Gießt man die Lösung in ein Gefäß, das unten mit einem Pergamentpapier verschlossen ist, und setzt es in Wasser, so „diffundiert" aus dem Gefäß (Dialysator) das Chlornatrium und die freie Salzsäure heraus und man behält eine reine Lösung von Kieselsäure. Die Salzsäure nämlich ist imstande, das Pergament zu durchdringen, die Kieselsäure hingegen nicht (vgl. S. 62).

Solche Körper, die durch Membranen zu dringen imstande sind, nannte Graham (1862) Kristalloide die andern Kolloide. Jedoch hat sich gezeigt, daß die Kolloide noch durch viele andere Eigenschaften charakterisiert sind. Man kann überhaupt nicht von kolloiden Stoffen, sondern nur von einem kolloiden Zustand der Stoffe sprechen, da unter Umständen auch ganz einfache Stoffe, selbst NaCl in kolloider Form auftreten können. Dieser Zustand ist im wesentlichen

von der Größe der Moleküle abhängig und kann bei einfachen Salzen durch Bildung von Molekülaggregaten zustande kommen. Bei den anorganischen Kolloiden handelt es sich überhaupt nicht um echte Lösungen, sondern nur um feinste Suspensionen (Suspensionskolloide) fester Partikeln in Wasser, die in der Hauptsache durch elektrische Kräfte schwebend erhalten werden. Wenn man die elektrische Ladung entfernt, fallen die Kolloide aus, z. B. durch Zusatz geringer Mengen von Salzen (Ausflockung). Dies kann man auch bei der kolloidal gelösten Kieselsäure beobachten. Ähnlich verhalten sich Metalle und Metallhydroxyde in kolloidaler Lösung. Bei den meisten organischen Kolloiden (Eiweißkörper usw.) liegen die Verhältnisse viel komplizierter, weil diese in wirkliche Beziehungen zum Lösungsmittel treten (Emulsionskolloide s. im Grundriß der Biochemie).

Die aus der kolloidalen Lösung der Kieselsäure durch Salze ausgeflockte Gallerte stellt die Orthokieselsäure von der Formel $Si(OH)_4$ dar. Beim Trocknen geht sie in die **gewöhnliche Metakieselsäure**

$$OSi<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}=H_2SiO_3$$

über, die der Kohlensäure entspricht. Die Silikate leiten sich nur selten von der Orthokieselsäure, meist von der gewöhnlichen Kieselsäure H_2SiO_3 ab, oder sie sind Abkömmlinge noch viel komplizierterer Säuren, die sich von der Orthokieselsäure durch mannigfaltige Wasserabspaltung aus mehreren Molekülen herleiten, den sog. Polykieselsäuren, z. B. $H_2Si_2O_5$, $H_4Si_3O_8$ usw.

Titan, Ti; **Zirkonium**, Zr; **Cerium**, Ce; **Thorium**, Th.

Drei seltene Elemente, die sich an das Silicium anschließen, zu dem sie das periodische System stellt. Sie zeigen in ihren Oxydhydraten, z. B. $Ti(OH)_4$, nur noch schwach sauren Charakter, nähern sich also den Metallen.

Titan (Titandioxyd) in der Natur als Rutil, Anatas, Brookit. H. Moissan erhielt 96 %iges Metall durch Zusammenschmelzen von TiO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen. Sp. ca. 2300°. Titan tritt vier-, drei- und zweiwertig auf. Titantetrachlorid $TiCl_4$ ist eine farblose rauchende Flüssigkeit; das Trichlorid ist wasserfrei ein dunkelviolettes Pulver und bildet ein Hydrat mit $6H_2O$. Das Nitrid TiN entsteht bei 800°. Verwendet wird Titandioxyd zu Porzellanglasuren, in der Glas- und Emaillefabrikation; ferner zu Laboratoriumsgeräten (Schalen, Röhren usw.) als sog. „Titanglas", d. i. eine Lösung des schwer schmelzbaren Oxydes oder Silikates in überschüssiger Kieselsäure für Temperaturen bis zu 1500°.

Zirkon in der Natur als Silikat $ZrSiO_4$. Sp. des Metalls ca. 2350°. In seinen Verbindungen ist es vierwertig und in diesen dem Si, Sn, Ti sehr ähnlich. Anwendung: als Zirkonerde (ZrO_2) zu blendend weißem Zirkonlicht (im Knallgasgebläse), in der Nernstlampe zusammen mit Yttererden (s. a. S. 196); zu Emaillen statt des teureren Zinnoxydes; zu Tiegeln und Röhren, auch mit Graphit zu elektrischen Heizmassen, endlich wie TiO_2 als „Zirkonglas" (Siloxyd) bis zu 1300° als Ersatz für Quarzglas.

Cer als Cersilikat, Cerit, Monazit u. a. in der Natur. Verwendet als geringe Beimengung im Auerstrumpf, legiert mit Eisen als Cereisen in der Feuerwerkerei und zu Feuerzeugen.

Das Thorium, das in einigen seltenen Mineralien, u. a. im Thorit und Monazit, vorkommt, hat durch seine Anwendung als Glühkörper ungeahnte Bedeutung erlangt. Nach Auer v. Welsbach werden Baumwoll-, jetzt auch Kunstseide-Strümpfe, die mit Thoriumnitrat[1]) $Th(NO_3)_4$ getränkt sind, der Flamme eines Bunsenbrenners ausgesetzt. Das Gespinst verbrennt; das Gerüst des Thoroxydes (ThO_2) behält seine feinmaschige Form und leuchtet beim Erhitzen mit ruhigem weißen, intensiven Licht. Doch muß zur Erzielung einer hohen

[1]) Der Weltkonsum in dieser Industrie betrug im Jahre 1911 etwa 400000 kg.

Leuchtkraft ein Zusatz von Salzen anderer seltener Erden, besonders Cer- und Lanthansalzen usw., gemacht werden. Thorium gehört zu den radioaktiven Substanzen (S. 222).

Noch metallähnlicher sind die drei letzten Elemente dieser Gruppe des periodischen Systems. Wir wollen sie deshalb auch bei den Metallen behandeln. Es sind dies Germanium, Zinn, Blei.

Übergang zu den Metallen.

Nur die beiden ersten Gruppen des periodischen Systems, die Gruppe der Alkalimetalle und die der alkalischen Erden, sind rein metallischer Natur. Die übrigen Gruppen zeigen die Eigentümlichkeit, daß ihre niederen Glieder Metalloide sind, während die Elemente mit höherem Atomgewicht immer mehr metallischen Charakter tragen. Ihre Verwandtschaft mit den Metalloiden zeigt sich dann nur noch darin, daß ihre höheren Sauerstoffverbindungen Säuren bilden, die den Säuren der Metalloide derselben Gruppe analog sind. So findet sich in der siebenten Gruppe neben den Halogenen das Mangan, das als siebenwertiges Element eine Säure, die Übermangansäure $HMnO_4$ bildet, die der Überchlorsäure $HClO_4$ analog ist. Zur Schwefelgruppe gehören die Elemente Chrom, Wolfram, Molybdän, welche der Schwefelsäure analoge Säuren, die Chromsäure H_2CrO_4, Wolframsäure, Molybdänsäure bilden. An die Kohlenstoff-Siliciumgruppe schließen sich Zinn und Blei, die in der Zinnsäure und Bleisäure der Kohlensäure resp. Kieselsäure H_2SiO_3 analoge Säuren bilden. Zur Stickstoffgruppe gehört in ähnlicher Weise das Wismut. Doch sind andererseits die Eigenschaften der Elemente selbst, sowie die ihrer niederen Sauerstoffverbindungen ganz metallisch, so daß wir alle diese Elemente bei den Metallen abhandeln wollen. In der sonst ganz metallischen dritten Gruppe ist nur das Anfangsglied,

das Bor, noch von nichtmetallischer Natur, doch auch schon in abgeschwächter Form, so daß es gewissermaßen einen Übergang zu den Metallen bildet. Es bildet zwar noch eine, wenn auch sehr unbeständige Wasserstoffverbindung; sein Chlorid ist durch Wasser zersetzlich — Eigenschaften nichtmetallischer Natur; — doch nähert es sich auch in mancher Beziehung den Metallen, namentlich dem Aluminium, dadurch, daß sein Oxyd sowohl als Base, wie als Säure auftreten kann. Es möge deshalb gesondert besprochen werden.

Bor.

B; Atomgewicht 11.

Vorkommen: In der Natur als Borsäure $B(OH)_3$ und deren Salze: Borax (borsaures Natrium) $Na_2B_4O_7 + 12H_2O$.

Darstellung: Aus Borsäure durch Glühen mit Magnesium.

Eigenschaften: Bor kann sowohl amorph als auch kristallisiert erhalten werden. Die Borkristalle sind dem Diamanten sehr ähnlich, namentlich an Härte. Bor ist sehr beständig gegen chemische Einwirkungen, doch ist es eines der wenigen Elemente, die sich direkt mit Stickstoff verbinden, zu einem festen weißen, beständigen Körper, Bornitrid BN.

Borwasserstoff BH_3. Unangenehm riechendes Gas, unbeständig.

Borfluorid BF_3 bildet sich beim Erhitzen von Bortrioxyd B_2O_3 mit Flußspat CaF_2 auf hohe Temperatur. Farbloses Gas, das sich mit Flußsäure zu einer komplexen starken Säure, der Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 vereinigt.

Borchlorid BCl_3 durch Überleiten von Chlor über erhitztes Bor. Farblose Flüssigkeit, durch Wasser zersetzt in Borsäure und Chlorwasserstoff.

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl.$$

Borsäure $B(OH)_3$ kommt in einigen heißen Quellen frei vor. Fumarolen sind heiße Gase, die in vulkanischen Gegenden aus der Erde strömen und Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff mit sich führen. Sie werden in flache Becken mit Wasser (Lagoni) geleitet; aus diesen wird dann die Borsäure gewonnen.

Darstellung: Aus Borax durch Salpetersäure.

Eigenschaften: Farblose Schüppchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eine alkoholische Borsäurelösung brennt mit grüngesäumter Flamme. (Nachweis.) Leichtes Antisepticum. Die Salze der normalen Borsäure sind nicht bekannt. Der **Borax** (s. a. Natriumborat S. 162) leitet sich von einer anhydrierten Säure (Tetraborsäure) $H_2B_4O_7$ ab.

Verwendung des Bor: als Borax zum Löten, als Waschmittel; mit Magnesiumsulfat als feuersicherer Anstrich. Borsäure in Borsilikatgläsern zu Thermometern für hohe Temperaturen und zu optischen Gläsern.

B. Metalle.

Die Metalle sind durch eine Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften charakterisiert. Sie sind mit Ausnahme des Quecksilbers feste Körper, während wir unter den Nichtmetallen alle drei Aggregatzustände vertreten finden. Sie zeigen meist eine weißgraue Farbe (außer Kupfer und Gold), den sog. Metallglanz, und sind gute Leiter für Wärme und Elektrizität.

Sie sind meist dehnbar und zähe. Nur die den Metalloiden noch nahestehenden, z. B. Zinn, sind spröde. Sie sind mehr oder minder leicht schmelzbar, am leichtesten die Alkalimetalle, am schwersten Wolfram und Osmium. Die leicht schmelzbaren Metalle sind auch leicht zu verflüchtigen, so siedet z. B. Kalium bei 660°. Sie zeigen ein sehr verschiedenes spez. Gewicht. Das leichteste aller Metalle ist das Lithium: spez. Gewicht 0,59; das schwerste das Osmium: spez. Gewicht 22,4. Das chemische Verhalten der Metalle läßt sich durch folgende Hauptsätze illustrieren:

Die Metalle bilden zunächst unter sich sog. Legierungen; diese sind indessen nicht als eigentliche chemische Verbindungen, sondern als feste Lösungen eines Metalls in dem anderen aufzufassen; man kann solche Legierungen in jedem beliebigen Mengenverhältnisse darstellen.

Doch gibt es auch kristallisierte Legierungen von bestimmter atomistischer Zusammensetzung, die in den Kristallen stets gleich bleibt, die also wirkliche Verbindungen darstellen

Legierungen mit Quecksilber nennt man Amalgame.

Die Chloride der Metalle sind im Gegensatz zu den Metalloidchloriden gegen Wasser beständig. Die Metalle bilden meist keine Wasserstoffverbindungen, im Gegensatz zu den Nichtmetallen.

Die Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen sind mehr oder weniger basenbildender Natur, während die der Nichtmetalle säurebildend sind. Die Oxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden zersetzen das Wasser unter Bildung von Hydroxyden oder Hydraten. Die meisten Metalloxyde zersetzen das Wasser in der Kälte nicht, indessen sind ihre Hydrate auf andere Weise, nämlich durch Fällen der Salze mit Kalilauge erhältlich, z. B.:

$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3 + 3KCl.$$

Einige Metalle haben keine Hydroxyde, z. B. Silber. Diese vereinigen sich auch nicht direkt mit Sauerstoff. Man nennt sie wegen ihrer Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse Edelmetalle.

Die Peroxyde der Metalle sind entweder indifferenter oder selbst säurebildender Natur, z. B. Mn_2O_7, Übermangansäureanhydrid:

$$Mn_2O_7 + 2KOH = 2KMnO_4 + H_2O$$

Übermangans. Kalium.

Die Hydroxyde der Metalle sind Basen und geben mit Säuren Salze. Diese Salze entstehen auch, indem man die Metalle in den entsprechenden Säuren auflöst. Die meisten Metalle sind in Salpetersäure löslich, schon weniger in Salzsäure und Schwefelsäure. Hierbei verdrängt das metallische Kation das H-Ion der Säure. Ebenso können sie wieder von anderen Metallen verdrängt werden. So scheidet Eisen oder Zink das Kupfer aus seinen Salzen aus, indem es sich an seine Stelle setzt, Kupfer wieder das Silber usw. (vgl.

S. 76). Man kann folgende Reihe der wichtigsten Kationen aufstellen, in der jedes Metall die folgenden verdrängt:

Zn Fe Sn Pb Cu Hg Ag Pt Au.

Zink verdrängt also alle anderen Metalle aus ihren Lösungen.

Die Salze reagieren gewöhnlich neutral auf Lackmuspapier. Sie zeigen verschiedene Löslichkeitsverhältnisse. Die kohlensauren Salze (Carbonate) sind meist unlöslich (außer denen der Alkalimetalle); die Nitrate stets, Chloride und Sulfate meist löslich. Die Salze kristallisieren häufig unter Bindung von Wasser, das sie erst beim Erhitzen oder beim Liegen an der Luft abgeben (Kristallwasser). Natriumcarbonat z. B. mit 10 Mol. Wasser. Man schreibt dies:

$$Na_2CO_3 + 10H_2O.$$

Dies Wasser ist so fest gebunden, daß die Salze scheinbar trocken sind, erst beim Erwärmen werden sie feucht. Das Abgeben des Kristallwassers nennt man verwittern.

Tabelle der Löslichkeits-Verhältnisse in Wasser.

	Alkali-metalle	Alkalische Erden	Mg	Zn	Eisen-gruppe	Pb	Cu	Hg	Ag	Au	Pt
Metalle selbst	zersetzen Wasser		zers. schwer	zersetzen Wasser in der Kälte nicht							
Oxyde	zersetzen Wasser			zersetzen Wasser nicht							
Hydrate	löslich	löslich	unl.	unl.	unl.	unl.	unl.	nicht bekannt			
Carbonate	löslich	unlöslich								nicht bekannt	
Chloride	löslich				schwer	Cu Cl unl. $Cu\,Cl_2$ lösl.	Hg Cl unl. $Hg\,Cl_2$ lösl.	unl.	löslich		
Phosphate	löslich	unlöslich								—	—
Sulfate	löslich	unlöslich	löslich		unl.	löslich		schwer	lösl.	—	
Silicate	löslich	unlöslich oder nicht bekannt								—	—
Schwefel-metall in Wasser	löslich			unlöslich							—
Schwefel-metall in Säuren*)	löslich				unlöslich						—

*) Salzsäure, Schwefelsäure. In Salpetersäure sind alle außer Quecksilbersulfid löslich.

Gruppe der Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle sind einwertige Elemente. Die freien Metalle sind äußerst unbeständig. Sie ziehen an der Luft Wasser an und gehen in die Hydroxyde über. Sie zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Ihre Hydroxyde sind sehr starke Basen. Ihre Salze sind fast durchweg in Wasser leicht löslich.

Die Oxyde zersetzen Wasser unter Bildung der Hydroxyde. Diese geben selbst beim Glühen ihr Wasser nicht wieder ab.

Lithium.

Li; Atomgewicht 7.

Vorkommen: In manchen Mineralien, z. B. Triphyllin, als Phosphat, im Lepidolith oder Lithionglimmer als Silicat, und alkalischen Quellen; in der Tabaksasche.

Darstellung: Durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorlithiums mittels des elektrischen Stromes.

Das leichteste aller Metalle. Spez. G. 0,59. Weiches, silberweißes Metall.

Lithiumchlorid LiCl. Zerfließliche Kristalle.

Lithiumcarbonat Li_2CO_3. Ziemlich schwer, in der Kälte leichter als in der Wärme löslich.

Alle Lithiumsalze färben die Flamme des Bunsenbrenners karmoisinrot.

Natrium.

Na; Atomgewicht 23.

Vorkommen: Vor allem als Chlorid (Steinsalz, Kochsalz) in fester Form und im Meerwasser (2,7 %). Ferner als Nitrat (Chilisalpeter) und Fluorid mit Aluminiumfluorid als Kryolith.

Historisches: Zuerst von Davy 1807 dargestellt.

Darstellung: Selten aus Natriumhydroxyd durch Reduktion mit Kohle und Eisen, jetzt meist durch Elektrolyse von Natriumchlorid oder Natriumhydroxyd.

Eigenschaften: Weiches, mit dem Messer schneidbares, weißglänzendes Metall, oxydiert sich an der Luft, zersetzt Wasser unter Wasserstoffentwicklung, muß deshalb unter sauerstofffreien Flüssigkeiten, z. B. Petroleum, aufbewahrt werden.

Natriumoxyd Na_2O zersetzt Wasser und wird zu Natriumhydroxyd.

Natriumperoxyd Na_2O_2 durch Erhitzen von Natrium an trockener Luft. Kräftiges Oxydationsmittel.

Natriumhydroxyd NaOH, Natronhydrat oder **Ätznatron,** aus Natriumcarbonat und Calciumhydroxyd (eventuell auch mit Eisenoxyd Fe_2O_3 nach einer komplizierteren Gleichung):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3,$$

ferner durch Elektrolyse von NaCl, wobei erst Natriummetall entsteht, das sich dann mit Wasser umsetzt (s. S. 79).

Weiße, kristallinische Masse, leicht löslich in Wasser. Zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an. Sehr starke Base. In Lösung **(Natronlauge)** heftig ätzend. Verwendung hauptsächlich zur Seifenfabrikation (s. org. Ch.).

Chlornatrium NaCl, **Kochsalz.** Im Meerwasser (ca. 2,7 %) und in gewaltigen Lagern (Steinsalz), z. B. in Staßfurt und Wieliczka in Galizien. Das Wasser des „Toten Meeres" enthält 27 % NaCl. Wird sowohl bergmännisch gewonnen, als auch aus dem Meerwasser (Salzgärten) und den natürlich vorkommenden Solquellen. Die Sole wird erst in den sog. Gradierhäusern, langen Gerüsten aus Dornenreißig, über die die Sole herabtropft, konzentriert und dann eingedampft.

Glasglänzende Würfel. Ziemlich gleichmäßig löslich in heißem wie in kaltem Wasser, ca. 36 Teile auf 100 Teile Wasser. Das Chlornatrium wird in der chemischen Technik (Soda-, Glas-, Ultramarin-Fabrikation) in großen Mengen verwendet. Für den tierischen Organismus ist es unentbehrlich. Der Jahresbedarf eines erwachsenen Menschen ist etwa 8 kg. Eine 0,9-%ige Lösung entspricht etwa den tierischen Gewebssäften und heißt „physiologische Kochsalzlösung".

Jodnatrium NaJ wird zuweilen an Stelle des Jodkaliums in der Medizin verwendet.

Natriumsulfat Na_2SO_4 ist das sog. Glaubersalz (mit 10 Mol. Kristallwasser). In vielen Mineralwässern. Wirkt abführend. Entsteht als Nebenprodukt bei dem Leblancschen Sodaprozeß.

Läßt man eine bei 33 ° gesättigte Lösung von Glaubersalz sich abkühlen, so scheidet sich nichts aus, solange die Flüssigkeit in Ruhe bleibt. Sobald man aber einen festen Körper in die Lösung taucht, scheidet sich plötzlich ein fester Brei von Glaubersalz ab. Eine solche Lösung, die mehr von einem Salz enthält, als sich bei der betreffenden Temperatur löst, nennt man eine übersättigte Lösung. Solche bilden auch andere Salze.

Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3$, aus schwefligsaurem Natrium Na_2SO_3 durch Kochen mit Schwefel. Löst Chlor- und Bromsilber und findet deshalb in der Photographie als Fixiersalz Anwendung.

Natriumcarbonat, Soda Na_2CO_3. Kommt in der Natur in einigen Gegenden vor, z. B. in Ägypten, wo es Tro—Na heißt, und im Wasser einiger „Salzseen" des amerikanischen Westens. Ferner in der Pflanzenasche, namentlich von Seepflanzen, z. B. Algen und Tangen (Varec in der Normandie, Kelp in England).

Darstellung: außer den obengenannten Quellen für die Sodabereitung existieren heute drei wichtige Methoden:

1. Der Leblancsche Sodaprozeß.

1. Chlornatrium wird mittels Schwefelsäure in Natriumsulfat übergeführt:

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl.$$

2. Das Natriumsulfat wird in Öfen mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle geglüht. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen:

a) Die Kohle reduziert das Natriumsulfat zu Natriumsulfid:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2.$$

b) Dies setzt sich mit Calciumcarbonat zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat um:

$$CaCO_3 + Na_2S = CaS + Na_2CO_3.$$

Das Natriumcarbonat wird aus der Schmelzmasse mit kaltem Wasser ausgelaugt und gereinigt. Es enthält immer etwas Ätznatron. Das Calciumsulfid wird auf Schwefel oder Natriumthiosulfat verarbeitet.

2. Der Ammoniak-Soda (Solvay)-Prozeß.

In eine konzentrierte, mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung wird Kohlendioxyd eingeleitet, das aus kohlensaurem Kalk durch Glühen gewonnen wird. Es entsteht saures Ammoniumcarbonat, das sich mit dem Kochsalz zu Ammoniumchlorid und saurem Natriumcarbonat umsetzt. Das letztere ist schwer löslich und fällt aus.

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4Cl.$$

Das saure Natriumcarbonat gibt beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und geht in Soda über:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlendioxyd wird wieder in den Betrieb zurückgeführt. Das Ammoniumchlorid wird durch Erhitzen mit gelöschtem Kalk oder Magnesia in Ammoniak zurückgeführt:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O,$$

das wieder in eine Kochsalzlösung eingeleitet wird. So sind die eigentlichen Rohstoffe die denkbar billigsten: Kochsalz und kohlensaurer Kalk. Das Ammoniak wird stets regeneriert. Als Nebenprodukt entsteht Chlorcalcium resp. Chlormagnesium. Der Solvayprozeß hat den Leblancschen schon zum größten Teil verdrängt.

3. Der elektrolytische Prozeß.

Durch Elektrolyse einer wässerigen Kochsalzlösung entsteht an der Anode Chlor, an der Kathode Natrium, das sich mit Wasser sofort in Natriumhydroxyd umwandelt. Beide Pole müssen durch eine poröse Scheidewand voneinander getrennt sein. Man gewinnt dabei Wasserstoff, Chlor und Natriumhydroxyd, das leicht durch Einleiten von Kohlendioxyd in Soda überführbar ist (s. S. 158).

4. Auch aus dem grönländischen Mineral Kryolith (s. S. 191) wird durch einen komplizierten Prozeß Soda dargestellt. Diese Darstellung hat dort, wo der Kryolith leicht zugänglich ist, z. B. in Amerika, ebenfalls eine große Bedeutung.

Saures Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, doppeltkohlensaures Natron $NaHCO_3$. Wird verwendet zu Backpulvern und in der Medizin (gegen Sodbrennen, zu Brausepulvern).

Natriumnitrat, Chilisalpeter $NaNO_3$ findet sich in großen Lagern in Chile. Es dient hauptsächlich zur Darstellung des Kalisalpeters und als Düngemittel.

Natriumnitrit $NaNO_2$, technisch hergestellt aus dem Nitrat mit Blei. Wird in großen Mengen zum Diazotieren in der Farbstofftechnik verbraucht (s. org. Ch.).

Natriumphosphate. Es gibt drei:

primäres	NaH_2PO_4
sekundäres	Na_2HPO_4
tertiäres	Na_3PO_4

Das sekundäre ist das beständigste. Sie entstehen alle drei aus Phosphorsäure und Natronlauge.

Natriumborat, borsaures Natrium (s. a. Bor S. 152). Es gibt mehrere, unter denen das wichtigste der **Borax** ist: $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Findet sich in Tibet in einigen Seen. Wird jetzt aus Borsäure und Natriumcarbonat hergestellt. Weiße Kristalle, leicht löslich in Wasser. Leichtes Desinfektionsmittel. Dient als Zusatz zum Waschwasser. Bläht sich beim Erhitzen stark auf und schmilzt zu einer glasartigen Masse. Diese löst beim Schmelzen viele Metalloxyde mit charakteristischen Farben (Boraxperle).

Natriumsilicat, kieselsaures Natron. Glasähnliche Masse, löslich in Wasser (Natronwasserglas), s. b. Kaliumsilicat S. 166).

Nachweis: Alle Natriumverbindungen färben die Flamme intensiv gelb.

Das einzige in Wasser schwerlösliche Na-Salz, das mithin zum Nachweis verwendet werden kann, ist das Dinatriumpyroantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$. Bei Zusatz des entsprechenden löslichen Kaliumsalzes zu Natriumsalzlösungen entsteht der unlösliche Niederschlag.

Kalium.

K; Atomgewicht 39.

Vorkommen: Sehr verbreitet, namentlich als Silicat (Feldspat, Glimmer). Chlorkalium in Staßfurt und sonstigen Lagern. K ist ferner ein lebenswichtiger Bestandteil aller Pflanzen.

Historisches: Zuerst von Davy 1807 dargestellt.

Darstellung: Durch Glühen eines Gemisches von Kaliumcarbonat mit Kohle.

$$K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO.$$

Ein inniges Gemisch dieser beiden Stoffe erhält man am besten durch Erhitzen von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein).

Eigenschaften: Silberweißes Metall von wachsweicher Konsistenz. Schmilzt bei 62,5°.

Chemisches Verhalten: Wird an der Luft durch Oxydation matt. Zersetzt Wasser unter Bildung von Wasserstoff und so lebhafter Wärmeentwicklung, daß der Wasserstoff sich entzündet. Muß deshalb wie Natrium unter Petroleum aufbewahrt werden. Verbindet sich sehr energisch mit Chlor.

Kaliumoxyd K_2O. Durch Oxydation von Kalium an trockener Luft. Weiße Masse, die sich mit Wasser lebhaft verbindet. Kaliumperoxyd K_2O_2 und Kaliumsuboxyd K_4O. Sehr unbeständig.

Kaliumhydroxyd KOH, **Ätzkali** (*Kali causticum*), entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Kalium oder Kaliumoxyd.

Darstellung: Aus Kaliumcarbonat mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk):

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3,$$

auch durch Elektrolyse von KCl (vgl. bei NaOH, S. 158).

Weiße, kristallinische, zerfließliche Masse, die im Handel meist in Stangen gegossen vorkommt. Sehr starke Base. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Seine Lösung, die Kalilauge, wirkt heftig ätzend. Zerstört viele organische Stoffe, z. B. Papier.

Kaliumchlorid (Kalium chloratum), KCl, kommt in den zahlreichen deutschen Kalilagern als Sylvin oder mit Chlormagnesium als Carnallit vor. Wichtige Düngerstoffe, auch sonst im Großbetrieb vielfach verwendet. Wirklich bedeutende Kalilager finden sich fast nur in Deutschland. Glasglänzende Würfel.

Kaliumbromid KBr. Wichtiges Arzneimittel (gegen Schlaflosigkeit und Nervosität).

Kaliumjodid KJ. Weiße Würfel. Seine Lösung löst Jod (Lugolsche Lösung). Findet Verwendung in der Photographie und Medizin (z. B. gegen Spätformen der Syphilis).

Cyankalium KCN (blausaures Kalium), aus Kalilauge und Blausäure HCN oder durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz dargestellt. Riecht nach Blausäure, ist ungemein giftig. Findet in der Photographie, sowie in der Galvanoplastik Anwendung, da es mit Schwermetallcyaniden leicht lösliche Doppelsalze bildet.

Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat, (*Kali chloricum*) $KClO_3$. Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in heiße konzentrierte Kalilauge. Gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab, indem es in Chlorkalium und überchlorsaures Kalium $KClO_4$ zerfällt. Dieses gibt bei stärkerem Erhitzen allen Sauerstoff ab (s. S. 105). Gibt mit Salzsäure Chlor (Oxydation der Salzsäure).

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Es wird in der Medizin (als Antisepticum), zu Zündhölzern und in der Feuerwerkerei verwendet.

Überchlorsaures Kalium $KClO_4$, oft im Chilisalpeter enthalten. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. Dient zur quantitativen Bestimmung des Kaliums in Kalidüngesalzen usw., ferner zur Darstellung von reinem Sauerstoff.

Unterchlorigsaures Kali KClO. Aus Chlor und kalter Kalilauge; ist in dem so dargestellten Eau de Javelle enthalten, das als Fleckenwasser dient.

Kaliumsulfat K_2SO_4
Saures Kaliumsulfat $KHSO_4$ } aus Chlorkalium mit Schwefelsäure.

Kaliumnitrat, Salpeter KNO_3 (*Kal. nitricum*). Wittert an einigen Stellen aus der Erde. Wird gewonnen aus tierischen Abfällen, die, mit Holzasche und Kalk gemengt, sich selbst überlassen bleiben, wobei mit Hilfe gewisser Bakterien der Stickstoff oxydiert wird (Salpeterplantagen). Jetzt meist aus Chilisalpeter (Natriumnitrat) und Chlorkalium:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Es werden kochende gesättigte Lösungen beider Salze zueinander gegossen. Dann scheidet sich sofort in der Hitze das am schwersten lösliche NaCl aus. In der Kälte ist das KNO_3 am wenigsten löslich, scheidet sich also beim Erkalten ab. Große Prismen. Gibt leicht Sauerstoff ab. Kohle mit Salpeter erhitzt, verbrennt mit heller Flamme. Verwendung hauptsächlich als Düngemittel und zu **Schießpulver.** Das Schießpulver ist ein Gemisch von 75 % Salpeter, 12 % Schwefel und 13 % Kohle. Dieses Gemisch entspricht nahezu der Formel

$$2KNO_3 + S + 3C$$

und der Reaktion, die beim Entzünden eintritt:

$$2KNO_3 + S + 3C = K_2S + 3CO_2 + N_2.$$

Die Explosion beruht also auf einer plötzlichen Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff. 1 kg leistet dabei etwa 350000 mkg.

Kaliumcarbonat, K_2CO_3, gewöhnlich **Pottasche** genannt, ist ein Bestandteil der Pflanzenasche, namentlich der der Runkelrüben. Wird daraus durch umständliche Reinigungsprozesse gewonnen. Heute fast ausschließlich aus Chlorkalium dargestellt, zum Teil nach dem Leblancschen Verfahren (s. Soda S. 160); oder nach Engel-Precht mit Magnesiumcarbonat und Kohlendioxyd:

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 + H_2O = 2MgKH(CO_3)_2 + MgCl_2,$$

das unlösliche Magnesiumkaliumhydrocarbonat wird dann im Vakuum oberhalb 115° zersetzt unter Bildung von wasserlösl. K_2CO_3:

$$2MgKH(CO_3)_2 = 2MgCO_3 + K_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

das unlösl. Magnesiumcarbonat und die entstandene Kohlensäure dienen dann zur Verarbeitung neuer Menge Chlorkaliums.

Chemisch rein durch Glühen von Weinstein an der Luft.

Weißes, körniges Pulver. Verwendung in der Glasfabrikation.

Kaliumsilicat, Kaliwasserglas, durch Auflösung von Kieselsäure in Kalilauge. Glasartige, in Wasser lösliche Masse. Verwendet in der Medizin zu fixierenden Verbänden, zum Imprägnieren feuergefährlicher Stoffe, zum Fixieren von Farben.

Kaliumsulfhydrat KSH aus Kalilauge und Schwefelwasserstoff. Farblose, basisch reagierende, zerfließliche Kristalle.

Kaliumsulfid K_2S durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle:

$$K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2.$$

Kocht man Kaliumsulfid mit Schwefel, so entsteht ein Gemenge von Polysulfiden, die sich mit Säuren unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Schwefel (Schwefelmilch, Lac sulfuris, *Sulfur praecipitatum*) zersetzen, der in der Medizin zu Salben verwendet wird. Ähnlich ist die, auch auf ähnliche Weise verwendete, Schwefelleber *(Hepar sulfuris)*.

Nachweis von Kalium: Weinsäure fällt aus Kaliumverbindungen in konzentrierter Lösung saures weinsaures Kali; Platinchlorid fällt Kaliumplatinchlorid. Mit Natriumkobaltinitrit entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit. Kaliumsalze färben die Flamme violett.

Rubidium Rb und **Caesium** Cs sind zwei seltene Elemente, die in jeder Beziehung dem Kalium gleichen. Sie wurden mit Hilfe der Spektralanalyse von Bunsen und Kirchhoff entdeckt. Ihre Salze kommen in vielen Quellen, doch stets in sehr geringer Menge vor. Rübenasche enthält ca. 0,2 % Rb.

Ammoniumverbindungen.

An die Alkalimetalle schließt man gewöhnlich die Besprechung der Salze, die sich von dem Radikal NH_4, dem Ammonium, ableiten, das sich wie ein Alkali-

metall verhält. Es bildet sogar mit Quecksilber das Ammoniumamalgam, das dem Natriumamalgam sehr ähnlich ist.

Chlorammonium NH_4Cl, **Salmiak.** Aus den Ammoniak enthaltenden Gaswässern durch Sättigung mit HCl.

Weiße Würfel. Zersetzt sich beim Erhitzen in NH_3 und HCl, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ aus den Gaswässern mit Schwefelsäure, oder nach dem Verfahren von Haber (S. 122). Dient als Düngemittel.

Ammoniumnitrat $(NH_4)NO_3$ zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser (s. S. 124).

Ammoniumnitrit $(NH_4)NO_2$ kommt in geringen Mengen in der Atmosphäre vor. Spaltet sich beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser (s. S. 118).

Ammoniumcarbonat $(NH_4)HCO_3$ ist das sog. Hirschhornsalz, das durch trockene Destillation von Knochen usw. dargestellt wurde. Jetzt stellt man es durch Erhitzen von Salmiak mit Calciumcarbonat her. Weiße Masse.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, und

Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)HS$ entstehen aus Ammoniak und H_2S; sie werden in der analytischen Chemie verwendet.

Nachweis: Ammoniumverbindungen geben beim Kochen mit Kalilauge den charakteristischen Geruch des Ammoniaks.

Alkalische Erdmetalle,

Calcium, Strontium, Barium, Radium.

Zweiwertig.

Die Metalle zersetzen Wasser. Die Oxyde gehen durch Wasser in die Hydroxyde über. Doch geben

diese beim Erhitzen ihr Wasser wieder ab. Von den Salzen sind die Carbonate, Phosphate und Silicate unlöslich. Die Sulfate sehr schwer oder auch unlöslich.

Calcium.

Ca; Atomgewicht 40.

Vorkommen: Sehr weit verbreitet, namentlich als Carbonat (Kalkstein, Kreide, Marmor), Sulfat (Gips), Fluorid (Flußspat).

Darstellung: Elektrolyse von geschmolzenem Chlorcalcium.

Weißes, glänzendes Metall, Sp. 770°. An trockener Luft ziemlich beständig; an feuchter Luft oder durch Wasser oxydiert es sich schnell.

Calciumhydrür CaH_2 aus $Ca + H_2$. Gibt mit Wasser wieder H_2 ab. Wird zur Darstellung von H_2 als Hydrolith technisch benutzt.

Calciumoxyd CaO, gebrannter Kalk, wird aus dem Carbonat (Kalkstein, Marmor usw.) durch Glühen in Öfen gewonnen. Grauweiße Masse, schmilzt erst bei ca. 3000°.

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$, gelöschter Kalk, entsteht aus dem gebrannten Kalk unter starker Wärmeentwicklung, wenn man ihn mit Wasser anrührt (löscht). Er mischt sich mit wenig Wasser zu einem Brei (Kalkmilch) und löst sich in viel Wasser (1:760) zu Kalkwasser. Zieht an der Luft Kohlensäure an. In der Rotglut gibt er sein Wasser wieder ab.

Enthielt der Kalkstein viel andere Beimengungen, namentlich Ton, so ist der daraus gebrannte Kalk weniger wertvoll, er löscht sich nur teilweise und heißt magerer Kalk; der bessere, reinere: fetter Kalk.

Mörtel ist ein breiiges Gemenge von Kalk, Wasser und feinem Sand. Es wird zum Verbinden von Ziegelsteinen verwendet. Sein Hartwerden beruht darauf,

daß das in ihm enthaltene Calciumhydroxyd zunächst aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und zu Calciumcarbonat wird. Dabei gibt es Wasser ab:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

(Feuchtigkeit von Neubauten; Beschleunigung des Trockenprozesses durch künstliche Zuführung von CO_2 mittelst brennender Kokskörbe). Im Laufe der Jahre verdrängt nun die Kieselsäure des Sandes die Kohlensäure, und es entsteht sehr fester kieselsaurer Kalk.

(Portland-)Zement wird aus einem Gemenge von 75% Kreide oder Kalkstein mit 25% Sand und Ton (Aluminiumsilicat) durch Brennen in Ring-, Schacht- oder Drehöfen bis zur Sinterung in Form von „Klinkern" gewonnen, die mehlfein zerkleinert werden. Diese Masse erhärtet sehr rasch beim Anrühren mit Wasser und wird von diesem nicht angegriffen, wird deshalb bei Wasserbauten verwendet. Manche Kalksteine (z. B. der Traß) enthalten so viel Ton, daß sie ohne weiteres beim Brennen Zement ergeben (sogenannte natürliche Zemente).

Calciumchlorid $CaCl_2$ aus Calciumhydroxyd und Salzsäure. Kristallisiert mit 6 Mol. Kristallwasser, das es beim Erhitzen abgibt. Das entwässerte Chlorcalcium ist sehr hygroskopisch, d. h. es zieht lebhaft Wasser an, wird deshalb als Entwässerungsmittel vielfach benutzt (Exsikkatoren).

Calciumfluorid CaF_2 bildet als Flußspat ein häufiges Mineral. Es ist ferner ein Bestandteil der Knochen und des Zahnschmelzes.

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium $Ca(OCl)_2$, ist (nicht sicher) der wirkende Bestandteil des sog. **Chlorkalks,** der nebenbei noch Chlorcalcium enthält. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk. Weißes, lockeres Pulver, von schwachem Chlorgeruch. Wichtiges Bleichmittel und billiges Desinfektionsmittel, besonders für Aborte usw. Gibt mit Salzsäure Chlor.

Calciumsulfat $CaSO_4$. Kommt kristallisiert mit 2 Mol. H_2O als Gips, Alabaster, Marienglas vor. Wasserfrei als Anhydrit. Entsteht durch Fällen der Calciumsalze mit Schwefelsäure als fein kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver (1 Teil auf 400 Teile Wasser). Gibt bei 110° $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser ab (gebrannter Gips) und läßt sich nun mit Wasser zu einem Brei anrühren, der ohne Formänderung (plastisch) erstarrt und zu bildnerischen Zwecken und zu Verbänden benutzt wird. Wird der Gips über 160° erhitzt, so verliert er auch das letzte halbe Molekül Wasser und läßt sich nicht mehr anrühren (ist totgebrannt). Wie totgebrannter Gips verhält sich der in der Natur vorkommende Anhydrit.

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ kommt bisweilen als Mauersalpeter an alten Mauern usw. vor.

Calciumphosphate. Das tertiäre $Ca_3(PO_4)_2$ kommt mit Fluorcalcium als Apatit vor. Außerdem rein als Phosphorit. Ferner in der Pflanzenasche, in den Knochen, deren Asche ca. 82 % davon enthält.

Ist in Wasser unlöslich. Wird deshalb mit Schwefelsäure aufgeschlossen zu dem wasserlöslichen primären Phosphat $Ca(H_2PO_4)_2$; es wird in dem Gemenge mit Calciumsulfat, wie es entsteht, als Superphosphat zum Düngen verwendet.

Ebenfalls phosphorsauren Kalk enthält die bei der Verarbeitung des Eisens (s. S. 200) nach dem Thomas-Verfahren als Nebenprodukt entstehende basische Thomasschlacke, die fein gemahlen ein wichtiges Düngemittel ist.

Calciumcarbonat $CaCO_3$ findet sich in der Natur kristallisiert als Kalkspat, Doppelspat und Arragonit; kristallinisch als **Marmor**, Kalkstein, und in Verbindung mit Magnesiumcarbonat als Dolomit. Die **Kreide** besteht aus den Schalen kleiner Seetiere, der Foraminiferen.

Weißes Pulver, fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser als saures Calcium-

carbonat, $Ca(HCO_3)_2$. Findet sich deshalb in allen Quellen und bedingt die sogenannte **temporäre Härte** des Wassers. Beim Stehenlassen oder langsamen Verdunsten dieser Wässer verschwindet nämlich die Härte, indem Kohlensäure entweicht und neutrales Calciumcarbonat ausfällt.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Auf diese Weise entstehen die Stalaktiten. Dasselbe geschieht beim Kochen des Wassers. Dadurch entsteht der **Kesselstein.** Man entfernt das saure Calciumcarbonat durch Zusatz von $Ca(OH)_2$:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

Die **bleibende Härte** des Wassers wird bedingt durch aufgelösten Gips, $CaSO_4$. Ein Teil Gips löst sich in 400 Teilen Wasser. Wird Wasser eingedampft, dann bildet auch Gips Kesselstein. Man entfernt den Gips durch Zusatz von Soda, Na_2CO_3:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3.$$

$CaCO_3$ fällt aus, während sehr leicht lösliches Na_2SO_4 in Lösung geht, das erst in ganz hoher Konzentration Kesselstein bilden würde. Man beugt dem durch öfteres Ausblasen des Wassers vor.

$CaCO_3$ wird als Kreide (Schreibkreide, Malerfarbe), als Marmor (Kunstgewerbe, Bauwerke) und als Kalkspat (zu den sogenannten Nicolschen Prismen der Polarisationsapparate) verwendet.

Calciumcarbid CaC_2 aus gebranntem Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen (Moissan):

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Gibt mit Wasser Acetylen:

$$CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$$

(s. org. Chemie).

Calciumsilicat, $CaSiO_3$, Hauptbestandteil des **Glases.** Zur Darstellung des Glases wird ein Gemisch von Kalk, Quarzsand und Soda oder Pottasche in Öfen zu-

sammengeschmolzen. Zuweilen wird Bleioxyd zugesetzt (Bleiglas). Je nachdem man Soda oder Pottasche verwendet, entsteht Natronglas oder Kaliglas.

Natronglas ist leicht schmelzbar. Wird zu Fensterscheiben usw. benutzt.

Kaliglas, böhmisches Glas, Crownglas ist schwerer schmelzbar, härter und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse.

Jenaer Glas ist ein Borsäure enthaltendes Natrium-Magnesium-Zink-Silicat von großer Unempfindlichkeit gegen schroffe Temperaturschwankungen.

Kristallglas oder **Flintglas** ist Kaliumbleisilicat. Stark lichtbrechend. Wird zu optischen Instrumenten verwendet. Der Straß, der zu Edelsteinimitationen dient, ist borhaltiges Bleiglas. Das Glas wird durch verschiedene Metalloxyde verschieden gefärbt. Gewöhnliches Glas ist meist durch Eisenoxydul grünlich gefärbt (Flaschenglas). Kupferoxyd färbt grün, Kupferoxydul rubinrot, Kobaltoxyd blau usw.

Die Glasfabrikation ist eine uralte, schon den Ägyptern ums Jahr 2000 v. Ch. bekannte Technik. Später war Byzanz und dann Venedig Hauptsitz der Glasfabrikation. Die Glasmalerei ist eine deutsche Erfindung. Während man früher hauptsächlich das Glasblasen übte, ist in neuerer Zeit die Technik des Glasgießens, z. B. von Badewannen, und die Anwendung von Glasblasemaschinen für Flaschen zu großer Wichtigkeit gediehen.

Strontium.

Sr; Atomgewicht 87.

Ziemlich selten als Carbonat $SrCO_3$ (Strontianit) und Sulfat (Coelestin).

Darstellung: wie Calcium. Ein weißgelbliches Metall.

Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Strontiumsulfat $SrSO_4$ schwerer löslich als Gips, leichter als Bariumsulfat.

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$. Wird in der Feuerwerkerei verwendet. Ein Gemisch von Strontiumnitrat mit chlorsaurem Kali und Kohle ist das bengalische Rotlicht.

Anwendung: Strontianit zur Melasseentzuckerung.

Barium.

Ba; Atomgewicht 137.

Kommt in größerer Menge als Sulfat (Schwerspat) vor. Seine Verbindungen haben alle ein hohes spez. Gewicht. Daher der Name des Elementes (*βαρύς* schwer).

Das Metall und seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich. Alle löslichen Verbindungen sind starke Gifte.

Bariumhydroxyd $Ba(OH)_2$, Ätzbaryt, starke Base; leicht löslich in Wasser (Barytwasser).

Bariumsuperoxyd BaO_2 durch Erhitzen von Bariumoxyd BaO an trockener Luft auf 400°. Gibt bei 800° den Sauerstoff wieder ab. Technische Darstellung von Sauerstoff (s. S. 105).

Bariumnitrat $Ba(NO_3)_2$ dient zur Darstellung des bengalischen Grünlichts (s. o. Strontiumnitrat).

Bariumsulfat $BaSO_4$, **Schwerspat.** Weiße krystallinische Masse, unlöslich in Wasser und Säuren. Wichtige Anstrichfarbe (Permanentweiß); dient auch zur Appretierung des Papiers.

Nachweis der Erdalkalimetalle:

Die Salze geben Niederschläge mit Lösungen von Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten.

Die Flamme des Bunsenbrenners färben

Calciumverbindungen	gelbrot,
Strontiumverb.	rot,
Bariumverb.	gelbgrün.

Radium.

Ra; Atomgewicht 226,4.

Vorkommen: Hauptsächlich im Uranpecherz (s. Uran S. 210), in Mineralquellen, Thermen.

Geschichtliches: Die Untersuchung der von H. Becquerel entdeckten Strahlung des Urans führte Frau S. Curie zur Analyse und Zerlegung des Uranpecherzes in seine Bestandteile. Der stark aktive Bariumniederschlag enthielt den Radium benannten Stoff. Darstellung: Elektrolyse von $RaCl_2$ an einer Quecksilberkathode, wobei Ra-Amalgam entsteht.

Eigenschaften: Weißes Metall, das sich mit N verbindet und dadurch an der Luft rasch dunkel wird, zersetzt Wasser in H_2O_2 und H_2. Das Spektrum zeigt im allgemeinen Ähnlichkeit mit dem der Erdalkalimetalle.

Alles weitere s. b. „radioaktive Stoffe“ S. 222.

Metalle der Magnesiumgruppe.

Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
Zweiwertig.

Die Metalle zersetzen in der Kälte Wasser nicht. Ihre Oxyde und Hydrate sind unlöslich. Die Hydrate geben ihr Wasser schon bei schwachem Erhitzen ab. Die Sulfate sind löslich.

Beryllium.

Be; Atomgewicht 9.

Kommt in der Natur selten vor. Der Beryll ist ein Beryllium-Aluminiumsilicat. Der Smaragd ist ein Beryll, der durch Chromoxyd grün gefärbt ist.

Es ist in seinen Verbindungen dem Magnesium sehr ähnlich, nähert sich aber auch etwas dem Aluminium.

Magnesium.

Mg; Atomgewicht 24.

Vorkommen: Als Carbonat (Magnesit), und mit Calciumcarbonat (Dolomit). In fast allen Quellen als Sulfat und Chlorid.

Als sehr komplizierte organische Verbindung ist es ein Bestandteil des Chlorophylls (Willstätter) und hat dort anscheinend große biologische Bedeutung für die Assimilation der Kohlensäure.

Darstellung: Durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium.

Eigenschaften: Glänzendes, silberweißes Metall, sehr dehnbar. Löst sich leicht in verdünnten Säuren. Verbrennt mit sehr intensivem Licht.

Anwendung: Wegen seines Reichtums an chemisch wirksamen Strahlen in der Photographie als Blitzlicht. In der Feuerwerkerei und zu Fackeln. Als Reduktionsmittel bei der Darstellung von B, Si, Cr etc. aus ihren Oxyden. In leichten Legierungen, Magnalium (s. S. 192) und Elektron-Metall aus 80 bis 99,5 % Mg und 20—0,5 % eines oder mehrerer fremder Metalle, z. B. Al, Ca, Cu, Cd, Zn.

Magnesiumoxyd MgO wird durch Glühen des Carbonates erhalten. (*Magnesia usta.*) Weißes, lockeres Pulver, in der Medizin gegen Sodbrennen verwendet.

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ findet sich mit Chlorkalium als Carnallit und mit Sulfat als Kainit in Kalilagern (S. 163).

Magnesiumsulfat $MgSO_4$; Bittersalz, findet sich in manchen Quellen (Bitterwässern). Abführmittel. Zum Appretieren von Geweben.

Magnesiumphosphat kommt als Doppelsalz mit Ammoniumphosphat $(NH_4)MgPO_4$ im Harn und im Guano vor. Dieses Salz bildet im Organismus Blasen- und Nierensteine, da es schwer löslich ist.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$ Magnesit, Dolomit (mit Calciumcarbonat).

Magnesiumsilicate sind u. a. Serpentin, Talk, Speckstein und Meerschaum. Ersterer wird als Material für architektonische Arbeiten benutzt, da er einen schönen grünlichen Ton hat. Der Talk dient als Streupulver. Der Meerschaum zu Schnitzereien. Speckstein zu Schnittbrennern.

Magnesiumcalciumsilicate sind u. a. Hornblende, ein Bestandteil des Granits, der außerdem noch Feldspat und Glimmer enthält, und der Asbest. Dieser kommt in fädigen Bündeln vor und wird als feuerfestes Material zu Anzügen, Zelten verarbeitet; Wärmeisoliermittel.

Nachweis: Ammoniakhaltige Magnesiumsalzlösungen geben mit Natriumphosphat einen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat (Phosphorsaure Ammoniakmagnesia).

Zink.

Zn; Atomgewicht 65.

Die wichtigsten Zinkerze sind der Galmei (Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Zinksulfid).

Die Erze werden an der Luft geröstet und gehen dabei in Zinkoxyd über. Dies wird mit Kohle geglüht. Das reduzierte Zink destilliert über und wird in Vorlagen aufgefangen.

Das Zink ist ein Metall von bläulich-weißer Farbe. Bei 150° sehr dehnbar und zähe, bei gewöhnlicher Temperatur spröde. Schmilzt bei 412, Kp. 950°. Verbrennt mit sehr intensiver blau-weißer Flamme. Löst sich leicht in Säuren unter Bildung von Wasserstoff. Wird als Zinkblech, ferner zum Verzinken von Eisenblech vielfach verwendet, da es an der Luft beständig ist, sowie in verschiedenen Legierungen, z. B. mit Kupfer.

Zinkoxyd ZnO. Durch Verbrennen von Zn an der Luft oder aus dem Carbonat durch Glühen. Wird als Malerfarbe (Zinkweiß) verwendet.

Zinkchlorid $ZnCl_2$. Durch Auflösen von Zink in Salzsäure. Weiße zerfließliche Masse. Wird in der Medizin als kräftiges Ätzmittel verwendet.

Zinksulfat $ZnSO_4$, **Zinkvitriol** *(Zincum sulfuricum)*. Aus Zink und Schwefelsäure. Rhombische Kristalle, leicht löslich in Wasser. Wird in der Medizin als adstringierendes, entzündungswidriges Mittel verwendet.

Nachweis: H_2S fällt weißes ZnS, das in Säuren außer Essigsäure sich löst.

Cadmium.

Cd; Atomgewicht 112.

Findet sich als Begleiter des Zinks in seinen Erzen. Ist dem Zink sehr ähnlich. Seine Verbindungen entsprechen vollkommen den Zinkverbindungen. Cadmiumsulfid CdS als Cadmiumgelb ein wichtiger Farbstoff.

Dem periodischen System nach gehört zu dieser Gruppe noch das Quecksilber. In der Tat zeigen die Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers manche Ähnlichkeit mit denen des Zinks. Außerdem hat das Quecksilber noch eine Reihe Verbindungen, in denen es einwertig auftritt. In diesen nähert es sich, besonders durch die Unlöslichkeit der Chlorverbindung, dem Silber und Kupfer.

Quecksilber (Hydrargyrum).

Hg; Atomgewicht 201.

Das Quecksilber findet sich selten gediegen; meist als Sulfid, Zinnober, z. B. in Kalifornien, Mexiko, Idria in Krain.

Dargestellt wird es aus Zinnober, indem dieser in Öfen geröstet wird. Dabei verbrennt der Schwefel zu Schwefeldioxyd und das Quecksilber destilliert über.

Zur Reinigung wird es durch Gemsleder gepreßt und dann nochmals destilliert.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es erstarrt bei — 39° und siedet bei 360°. Seine Dämpfe sind sehr giftig. Spez. Gewicht 13,59. Seine Gasdichte ist 100 (Wasserstoff = 1).

Folglich ist sein Molekulargewicht (Wasserstoff = 2) = 200, das heißt gleich dem Atomgewicht. Das Molekulargewicht des Quecksilbers im Gaszustande ist also gleich dem Atomgewicht, d. h. das Quecksilbermolekül besteht nur aus einem Atom. Dasselbe gilt auch für die übrigen, im Gaszustande bekannten Metalle.

Es löst fast alle Metalle (Eisen nicht) zu sog. Amalgamen. An der Luft bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur oxydiert es sich zu rotem Oxyd. Es ist unlöslich in kalter Salzsäure und Schwefelsäure, leicht löslich in Salpetersäure. Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Mercuroverbindungen[1]) vom einwertigen Hg, z. B. $HgCl$[2]), und Mercuriverbindungen vom zweiwertigen Hg, z. B. $Hg(NO_3)_2$. Die Quecksilberverbindungen sind giftig, aber zugleich starke Heilmittel.

Sie wirken in kleinen Dosen abführend, in größeren Erbrechen und Speichelfluß erregend. Quecksilber und seine Verbindungen (auch organische) sind in der Heilkunde sehr wichtig als spezifische Heilmittel gegen konstitutionelle Syphilis. Quecksilber selbst in innigem Gemisch mit Fett bildet die bekannte graue Salbe *(Unguentum cinereum)*. Neuerdings wird vielfach metallisches Quecksilber in „kolloidaler“ Lösung medizinisch verwertet (Hyrgol usw., s. b. Silber). Verschiedene Amalgame werden zu Zahnfüllungen verwendet.

---

[1]) Mercur ist der alte Name des Quecksilbers.

[2]) Diese Salze leiten sich in Wirklichkeit von einem zweiwertigen Doppelion $(Hg\text{-}Hg)^{\cdot\cdot}$ ab, es sollte also Hg_2Cl_2 usw. geschrieben werden.

Oxydulverbindungen des Quecksilbers. Mercuroverbindungen.

Mercurochlorid, Quecksilberchlorür $HgCl$, *(Hydrargyrum chloratum mite)*, Calomel, entsteht als weißer amorpher Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von Mercurosalzen mit Chlornatrium:

$$Hg_2SO_4 + 2NaCl = 2HgCl + Na_2SO_4.$$

Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. Färbt sich beim Übergießen mit Ammoniak schwarz, indem sich metallisches Hg neben Mercuriammoniumchlorid bildet. Wichtiges Arzneimittel.

Mercurojodid, Quecksilberjodür HgJ *(Protojoduretum Hydrargyri)* aus Quecksilber und Jod, oder aus Mercuronitrat durch Jodkalium.

Mercurooxyd, Quecksilberoxydul Hg_2O entsteht aus den Salzlösungen durch Kalilauge als schwarzes Pulver. Das Hydrat ist nicht bekannt.

Mercuronitrat $HgNO_3$ }
Mercurosulfat Hg_2SO_4 } entstehen beim Auflösen von Quecksilber in den entsprechenden Säuren, verdünnter kalter Salpetersäure resp. konz. Schwefelsäure.

Oxydverbindungen des Quecksilbers. Mercuriverbindungen.

Mercurichlorid, Quecksilberchlorid $HgCl_2$, **Sublimat,** *(Hydrargyrum bichloratum)* entsteht durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von Quecksilber in Königswasser:

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O.$$

Farblose Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sublimiert, ohne zu schmelzen. Ist ein heftiges Gift und ausgezeichnetes Antiseptikum.

Durch reduzierende Substanzen, z. B. Zinnchlorür, wird es zu Calomel und schließlich zu Quecksilber reduziert.

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4$$
$$2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Ammoniak fällt einen weißen Niederschlag, dem die Formel eines Mercuriammoniumchlorids $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > N \ll \begin{matrix} Hg \\ Cl \end{matrix}$ zukommt. Die Substanz wird zu Salben verwendet und heißt **weißer Präzipitat** *(Hydrargyrum praecipitatum album)*.

Mercurijodid, Quecksilberjodid HgJ_2 aus Quecksilber und Jod. Rote Oktaëder, die sich beim Erwärmen zu gelben Nadeln umwandeln, die sehr leicht wieder in die roten Oktaëder übergehen.

Mercurioxyd, Quecksilberoxyd HgO. Zwei Modifikationen:

1. Rotes Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*), durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft, gibt bei stärkerem Erhitzen den Sauerstoff wieder ab (S. 105).

2. Gelbes Quecksilberoxyd (*Hydr. oxyd. flavum*), durch Fällen der Salze mit Kalilauge. Beide Modifikationen geben bei 400° ihren Sauerstoff ab. Das gelbe Oxyd wird in Salbenform verwendet.

Mercurinitrat $Hg(NO_3)_2$ | **Mercurisulfat** $HgSO_4$ | entstehen durch Auflösung des Metalles in den heißen konz. Säuren.

Mercurisulfid, Quecksilbersulfid HgS, in der Natur als **Zinnober.** Kristallinische Masse von dunkelroter Farbe. Unlöslich in allen Lösungsmitteln außer Königswasser. Das aus den Salzlösungen gefällte HgS ist oft schwarz, läßt sich aber destillieren und geht dabei in Zinnober über. Wichtige Malerfarbe.

Knallquecksilber (Salz der Knallsäure s. org. Ch.) verwendet zur Füllung von Zündhütchen.

Nachweis: Beim Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit trockenem Natriumcarbonat entweicht metallisches Quecksilber, das sich im Reagensglas in Tropfen absetzt. In Oxydulverbindungen gibt HCl, in den Oxydverbindungen Zinnchlorür einen weißen Niederschlag, der durch NH_3 schwarz wird.

Kupfer, Silber, Gold.

Diese drei Elemente gehören zwar der ersten Gruppe des periodischen Systems an, zeigen aber doch in ihren Eigenschaften so große Verwandtschaft mit den Schwermetallen, daß es nicht zweckmäßig wäre, sie im Anschluß an die Alkalimetalle zu behandeln. Diesen sind sie insofern ähnlich, als sie auch einwertig auftreten, außerdem durch ihre relativ niedrigen Schmelzpunkte und Siedepunkte, sowie die starke Ionisierung ihrer Salze, besonders des Ag. Sie haben von allen Elementen die größte Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Ihre Chlorüre sind in Wasser unlöslich, wie das Quecksilberchlorür. Das Kupfer zeigt ferner in den Verbindungen, in denen es zweiwertig auftritt, Verwandtschaft zur Magnesium-Zinkgruppe. Das Gold nähert sich dem Aluminium, indem es dreiwertig sein kann, und sein Oxyd als Säure fungiert.

Kupfer (Cuprum).

Cu; Atomgewicht 64.

Ein- und zweiwertig.

Vorkommen: Häufig gediegen. Ferner als Rotkupfererz Cu_2O, Kupferglanz Cu_2S, Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen), und als basisches Carbonat (Malachit und Lasurstein).

Darstellung: Aus den sauerstoffhaltigen Erzen durch Reduktion mit Kohle. Der Kupferkies muß zur Gewinnung des Kupfers sehr umständlichen Röst- und Schmelzprozessen unterworfen werden. In neuerer Zeit beginnt eine entsprechende Modifikation des Bessemer-Verfahrens (s. b. Eisen S. 200) auch bei der Bereitung des Kupfers eine Rolle zu spielen. Es wird auch auf elektrolytischem Wege aus seinem Sulfat gewonnen. Die Reinigung des technischen Kupfers

geschieht jetzt vielfach elektrolytisch. Man hängt Rohkupferplatten als Anode in ein Bad von Kupfersulfat und führt das Metall zu einer Kathode von reinem Kupfer herüber, wo es sich dann ebenfalls ganz rein absetzt. Alle Verunreinigungen fallen dabei zu Boden oder bleiben in Lösung.

Eigenschaften: Das metallische Kupfer zeigt eine schöne rote Farbe und hohen Glanz; in dünnen Blättchen (unechtes Blattgold) ist es durchscheinend grün. Es ist sehr weich und dehnbar, schmilzt bei etwa 1080°.

Chemisches Verhalten: Löst sich nicht in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, leicht in Salpetersäure. An feuchter Luft bedeckt es sich mit einer Schicht von kohlensaurem Kupfer (Patina). Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es einwertig und zweiwertig auftritt: Cuproverbindungen und Cupriverbindungen. Letztere sind die beständigeren und wichtigeren.

Verwendung: Das Kupfer für sich wird in großen Mengen zu elektrischen Leitungen verwendet, ist sonst aber für die Verwendung in der Technik im allgemeinen zu weich und läßt sich schlecht gießen; es wird deshalb mit anderen Metallen zu Legierungen verschmolzen. Die wichtigsten sind:

	% Cu	% Sn	Sonstige Metalle %	Verwendung
Glockenbronze . .	77—80	23—20		
Spiegelmetall . .	40—70	60—30		
Geschützbronze . .	90	10		
Kunstbronze . . .	80—90	5—8	Zn, Pb	
Kupfermünzen . .	95	4	1 Zn	
Aluminiumbronze .	10—90		9—10 Al	
Phosphorbronze . .	90	9	0,5—1 P	Achsenlager
Siliciumbronze . .	90	1—9	0,02—2 Si	Telephon-
Wolframbronze . .	90		10 W	drähte

	% Cu	% Zn	% Sonst.	Verwendung
Messing (Gelbguß) .	63—70	25—30		
Tombak (Rotguß) .	85—88	15—12		
Neusilber, Argentan, Packfong, Alfenid, Alpaka . .	48—64	17—36	11—34 Ni	Tischgeräte

Cuproverbindungen.

Cuprooxyd, Kupferoxydul Cu_2O als Rotkupfererz in der Natur. Bildet sich z. B. durch Reduktion von Kupferoxyd. (Erwärmen einer Kupfersulfatlösung mit Kalilauge und Traubenzucker: Trommersche Zuckerprobe.) Hellrotes Pulver.

Cuprochlorid CuCl, aus Kupfer und Chlor, sowie aus Kupferchlorid durch Kochen mit Kupfer. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und Ammoniak. Diese Lösungen absorbieren Kohlenoxyd.

Cuprosulfid Cu_2S ist der natürlich kristallisiert vorkommende Kupferglanz.

Es existiert auch eine Verbindung des Kupfers mit Wasserstoff, Cuprohydrid CuH, die sehr leicht zerfällt.

Cupriverbindungen.

Cuprioxyd, Kupferoxyd. Gewöhnlich durch Glühen von Cuprinitrat dargestellt. Schwarzes Pulver. Wirkt in der Hitze stark oxydierend. Deshalb seine Anwendung zur organischen Elementaranalyse (s. org. Ch.).

Es löst sich in Ammoniak mit tief dunkelblauer Farbe. Diese Lösung besitzt die eigentümliche Fähigkeit, Zellulose (Papier usw.) zu lösen (Schweizers Reagens).

Cuprihydroxyd, Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$ aus Kupfersalzen durch Kalilauge als bläulicher Niederschlag. Geht schon beim Kochen in das schwarze Oxyd über.

Cuprichlorid $CuCl_2$, hellgrünes Salz, leicht löslich in Wasser.

Cuprisulfat, Kupfersulfat, $CuSO_4$, **Kupfervitriol,** durch Auflösen von Cu in kochender Schwefelsäure oder Oxydation von Schwefelkupfer. Große, blaue, asymmetrische Kristalle mit 5 Mol. Kristallwasser, die an der Luft verwittern. Das wasserfreie Kupfersulfat ist ein weißes Pulver, das begierig Wasser anzieht und z. B. zum Entwässern von Alkohol benutzt wird. Wird als Ätzmittel in der Medizin und vor allem zur galvanischen Verkupferung angewendet, sowie zur Bekämpfung von Pflanzenparasiten (an Reben, Kartoffeln usw.) als „Bordelaiser Brühe".

Cupricarbonat, Kupfercarbonat $CuCO_3$, grünes Pulver; basische Carbonate als Malachit und Lasurstein in der Natur und als Edelrost oder echte Patina auf Kupferdächern und Denkmälern durch Witterungseinflüsse.

Kupferarsenit; arsenigsaures Kupfer, sehr giftig, ist ein grünes Pulver von inkonstanter Zusammensetzung, früher als Malerfarbe verwendet (Scheeles Grün).

Kupfersulfid CuS fällt aus Kupfersalzlösungen durch H_2S als schwarzer Niederschlag.

Kupferacetat, bas. essigsaures Kupfer, künstliche Patina für Denkmäler.

Nachweis: Die Kupfersalze sind grün oder blau gefärbt. Sie lösen sich alle in Ammoniak mit tiefblauer Farbe zu den sog. Cuprammoniumverbindungen.

Silber (Argentum).

Ag; Atomgewicht 108. Einwertig.

Vorkommen: Meist gediegen. Ferner als Silberglanz Ag_2S und in vielen Erzen als Beimischung. Fast jeder Bleiglanz (Schwefelblei) enthält Silber.

Darstellung: A. Wenn das Silber in den Erzen gediegen vorhanden ist: I. Man schmelzt die silber-

haltigen Erze mit Blei, um das Silber an dieses zu binden. Aus dem Blei gewinnt man es dann folgendermaßen:

1. Beim langsamen Erkalten von geschmolzenem silberhaltigen Blei scheidet sich zuerst reines Blei ab, das abgeschöpft wird. Zuletzt bleibt eine silberreiche Legierung zurück. (Pattinsonsches Verfahren.)

Oder man setzt dem geschmolzenen Blei Zink zu. Dann bildet sich eine schwer schmelzbare Blei-Zink-Silberlegierung, die sich an der Oberfläche abscheidet und abgeschöpft wird (Parkessches Verfahren).

2. Das an Silber angereicherte Blei wird in Öfen geschmolzen, deren Boden aus porösem Material besteht. Dabei oxydiert sich das Blei zu Bleioxyd, das von dem porösen Material eingesogen wird; das Silber bleibt als Metall („Silberblick") zurück (Kupellation).

II. Amalgamierungsprozeß. Die Erze werden mit Kochsalz geschmolzen. Dabei entsteht Chlorsilber. Dies wird mit Quecksilber zu Ag reduziert und aus der Masse herausgelöst (amalgamiert). Das Quecksilber wird dann abdestilliert.

B. Gewinnung aus Erzen, die Silbersulfid enthalten: das AgS wird entweder durch NaCl in Chlorid, oder durch Cyankalium in Kaliumsilbercyanid übergeführt, das ausgelaugt und durch Zn reduziert wird. Oder man oxydiert das Sulfid an der Luft zu Sulfat, das mit Wasser ausgelaugt und mit Eisen reduziert wird.

Schließlich wird das Ag durch Elektrolyse wie das Cu weiter gereinigt.

Das gewöhnliche Silber ist nie rein, sondern enthält stets Kupfer und andere Metalle. Es ist ein weißes, glänzendes Metall vom spez. G. 10,5, ziemlich weich, sehr dehnbar, schmilzt bei 950°. Bleibt an der Luft unverändert, ist also ein Edelmetall. Sehr interessant ist die wasserlösliche Form des Silbers, das „kolloidale Silber" oder Kollargol, das nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Erhitzen von zitronensaurem

Silber im Wasserstoffstrom oder durch elektrische Zerstäubung des Metalles unter Wasser dargestellt werden kann. Es ist in Wasser mit tiefroter Farbe löslich und wird durch Salze daraus gefällt. Ganz ähnlich verhalten sich Gold und Platin. Es handelt sich nicht um echte Lösungen, sondern um feinste Suspensionen, wie man durch ihr Verhalten gegen Lichtstrahlen zeigen kann (Tyndallsches Phänomen) (vgl. S. 147).

Silber löst sich nicht in Salzsäure, in Schwefelsäure nur beim Kochen, leicht in Salpetersäure.

Verwendung: Hauptsächlich in seinen Legierungen mit Kupfer. Die meisten Silbermünzen enthalten 90 % Silber und 10 % Kupfer. Rein, als Silberdraht, für Sicherungen elektrischer Lichtleitungen. Als Silberspiegel an Teleskopen und Wärmeschutzflaschen.

Man gibt den Gehalt an Silber, den sog. Feingehalt, in Tausendsteln an. Er ist also 900/1000 bei den gewöhnlichen Münzen (Mark, Frank, Krone).

Die Silberverbindungen sind ferner äußerst energische Antiseptica. In neuerer Zeit sind eine ganze Reihe von möglichst wenig reizenden Silberverbindungen als Antiseptica empfohlen worden, von denen die Silbereiweißverbindungen (Protargol, Albargin) die wichtigsten sind. Auch das kolloidale Silber wird zu ähnlichen Zwecken verwendet, auch zu Injektionen bei schweren bakteriellen Infektionen, z. B. Kindbettfieber.

Silberoxyd, Ag_2O scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge als braunschwarzer Niederschlag aus. Das Hydroxyd ist nicht bekannt, doch reagiert feuchtes Silberoxyd ähnlich wie ein Hydrat, da es in Wasser etwas löslich ist und $Ag^{\cdot}$-Ionen abgibt.

Silberchlorid, Chlorsilber, AgCl, in der Natur als Hornsilber. Fällt aus Silbersalzlösungen durch Salzsäure als weißer, käsiger Niederschlag, der sich am Licht schwärzt; unlöslich in Wasser und verdünnten

Säuren, leicht löslich in Kochsalzlösung, Ammoniak, Natriumthiosulfatlösung und Cyankaliumlösung, unter Bildung komplexer Ionen, z. B. $Ag(CN)_2'$, das leicht löslich ist.

Silberbromid, AgBr, ganz analog.

Silberjodid, AgJ, unterscheidet sich durch seine gelbe Farbe und Unlöslichkeit in Ammoniak.

Silbercyanid, AgCN, dem Chlorsilber sehr ähnlich. Aus Silbernitrat durch Cyankalium. Sein lösliches Doppelsalz (s. o.) mit Cyankalium dient zur elektrolytischen (galvanischen) Versilberung.

Silbernitrat $AgNO_3$ *(Argentum nitricum).* Durch Auflösen von Silber in Salpetersäure. Farblose Kristalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist leicht schmelzbar und wird in Stangen gegossen, die zum Ätzen in der Medizin angewendet werden (Höllenstein). Schwärzt sich am Lichte, indem sich metallisches Silber abscheidet.

Silbersulfid Ag_2S in der Natur als Silberglanz. Fällt aus Silberlösungen durch H_2S.

Nachweis: Salzsäure fällt aus Silberlösungen weißes, käsiges Chlorsilber, das sich in Ammoniak löst.

Photographie.

Auf der zuerst von G. Fabricius 1556 am Chlorsilber beobachteten Eigentümlichkeit der Silberverbindungen, sich im Licht unter Abscheidung von geringen Mengen metallischen Silbers zu verändern, beruht die Photographie. Die Wirksamkeit der Strahlen nimmt vom Rot zum Violett sehr stark zu.

Das älteste Verfahren ist die von Louis Daguerre 1838 erfundene Daguerrotypie: Eine Silberplatte wurde Joddämpfen ausgesetzt und dann das Bild der Camera obscura darauf projiziert. Die so behandelte Platte, auf der noch kein Bild zu sehen war, wurde Quecksilberdämpfen ausgesetzt, die sich an den belichteten Stellen, an denen Spuren von Silber ausgeschieden

waren, stärker verdichteten als an den nicht belichteten. Diese Stellen erschienen dann heller, so daß auf der Platte das Bild sichtbar wurde.

Einen wesentlichen Fortschritt stellte das Collodiumverfahren von Scott Archer (1851) dar. Eine Glasplatte wurde mit einer Schicht von jodkaliumhaltigem Collodium überzogen und dann in eine Silbernitratlösung getaucht. Dadurch schlug sich auf der Glasplatte Jodsilber nieder. Heute nimmt man fast ausschließlich Bromsilber. Wird eine solche Platte „belichtet", d. h. in die Camera obscura eingeführt, so wird an den belichteten Stellen das Jodsilber so verändert[1]), daß sich bei der nachherigen Behandlung mit reduzierenden Mitteln, z. B. Eisenvitriol oder Pyrogallol, den sog. Entwicklern, an den belichteten Stellen ein stärkerer Niederschlag von metallischem Silber bildet, als an den nichtbelichteten. Wird nun die Platte fixiert, d. h. das Bromsilber durch Cyankalium oder Natriumthiosulfat gelöst und entfernt, so bleibt das gefällte Silber auf der Platte und es entsteht so ein Bild, das an den belichteten Stellen dunkler, an den nicht belichteten heller erscheint, das sog. Negativ. Es kann dann so „kopiert" werden, daß man durch dieses Negativ Licht auf lichtempfindliches Papier (z. B. Bromsilberpapier) fallen läßt. Dann dringt natürlich mehr Licht durch die helleren Stellen des Negativs, färbt also das darunter liegende Papier dunkler, als an den dunklen Stellen. Die Lichtverhältnisse kehren sich also wieder um, und es wird ein Bild erzeugt, das die natürlichen Lichteffekte wiedergibt, das Positiv.

Einen sehr großen Aufschwung nahm die Photographie durch Einführung der Trockenplatten (R. C. Maddox 1871), die vor den nassen Collodiumplatten den Vorzug der Haltbarkeit besitzen. Sie be-

[1]) Vielleicht durch Bildung von Silbersubbromid Ag_2Br, das leicht reduzierbar ist, oder nach anderer Meinung durch direkte Bildung von metallischem Silber.

stehen aus einer Lösung von Gelatine, die fein verteiltes Bromsilber enthält. Die Lösung wird auf Glasplatten oder Celluloidplatten (Films) gegossen und dort angetrocknet. Diese „Bromsilbergelatineplatten“ sind sehr lichtempfindlich und, wenn sie dunkel und trocken aufbewahrt werden, von großer Dauerhaftigkeit. Sie werden genau so behandelt wie die Collodiumplatten, also entwickelt, fixiert und kopiert. Sie haben vor allem den Vorteil, daß man auch die belichteten Platten unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln aufheben und transportieren kann, um sie bei Gelegenheit zu entwickeln. Die Zahl der Platten, Entwickler und Kopierpapiere ist heute eine ungemein große und ermöglicht mannigfache Nuancierungen der Empfindlichkeit und des Tones herzustellen. Doch ist das Prinzip stets das gleiche.

In neuerer Zeit ist es gelungen, durch verschiedene Vorkehrungen Photographien in den natürlichen Farben aufzunehmen.

Gold (Aurum).

Au; Atomgewicht 197. Ein- und dreiwertig.

Das Gold kommt fast ausschließlich gediegen vor, und zwar entweder lose in Flüssen und Schwemmsand oder in Quarz eingeschlossen, aus dem es nach Zermahlen des Gesteins durch Quecksilber oder Cyankalium ähnlich wie das Ag gewonnen wird. Es enthält stets fremde Beimischungen (Silber, Kupfer usw.), von denen es durch Kochen mit Salpetersäure getrennt werden kann.

Das Gold ist ein weiches Metall von eigenartiger Farbe und hohem Glanz. Spez. G. 19,3. Läßt sich zu Blättchen von 0,0001 mm Dicke ausschlagen, die das Licht grünblau durchscheinen lassen; echtes Blattgold. Es schmilzt bei 1064° zu einer grünlichen Flüssigkeit. Es ist an der Luft und gegen alle Säuren sehr beständig; löst sich nur in Königswasser.

Es wird in der Praxis seiner Weichheit wegen nur in Legierungen mit Silber und Kupfer benutzt. Die meisten Goldmünzen enthalten 90% Gold und 10% Kupfer.

Man berechnete früher den Goldgehalt nach Karaten. Reines Gold war 24karätig: 14karätiges Gold entspricht also einem Goldgehalt von 58,3%. Jetzt gibt man meist den Feingehalt wie bei Silber in Tausendsteln an. Ein Kilo kostet ca. 2700 Mark.

Es tritt als einwertiges (Auroverbindungen) und dreiwertiges Element (Auriverbindungen) auf. Das Gold zeigt, trotzdem es äußerlich der Typus des edelsten „Metalles" ist, chemisch gar keine metallischen Eigenschaften. Es gibt kein Kation, im Gegenteil ist das Hydroxyd eine Säure.

Auroverbindungen.

Goldchlorür AuCl durch Erhitzen von Goldchlorid $AuCl_3$. Unlöslich in Wasser.

Goldjodür AuJ, gelbes Pulver.

Goldcyanid-Cyankalium $KAu(CN)_2$, in Wasser löslich, dient zur galvanischen Vergoldung.

Auriverbindungen.

Goldchlorid $AuCl_3$ aus Gold und Chlor; durch Auflösen von Gold in Königswasser erhält man eine Säure mit dem Anion $AuCl_4'$, die schön kristallisierende Salze gibt, z. B. $KAuCl_4$ Chlorgoldkalium. Die Säure selbst ist eine rotbraune Kristallmasse, das käufliche „Goldchlorid".

Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ ist eine Säure **(Goldsäure)**, die mit Alkalien Salze (Aurate) bildet, z. Kaliumaurat $KAuO_2$.

Aus Goldchloridlösung und Zinnchlorür entsteht ein purpurbrauner Niederschlag, Cassius' Goldpurpur, der Glas schön rot färbt und in der Glas- und Porzellanmalerei

Verwendung findet. Goldoxyd mit Ammoniak übergossen liefert einen braunen Körper, der sehr explosiv ist (Knallgold).

Gruppe des Aluminiums.

Diese Gruppe des periodischen Systems enthält außer dem Aluminium noch eine Anzahl seltener Metalle. Das Anfangsglied dieser Gruppe, das Bor, zeigt ein von den übrigen abweichendes Verhalten; es hat nur geringe Beziehung zu den Metallen überhaupt und ist deshalb von ihnen getrennt besprochen worden. Das Aluminium schließt sich einerseits an das Gold durch seine Dreiwertigkeit und äußerst schwache Basicität, anderseits in vielen Salzen an das Eisen an.

Aluminium.

Al; Atomgewicht 27. Dreiwertig.

Vorkommen: Niemals gediegen; in seinen Verbindungen eins der wichtigsten gesteinbildenden Elemente. Fast alle wichtigen Gesteine, wie z. B. Granit, Porphyr, Gneis, Basalt, Schiefer usw., enthalten Aluminiumsilicat als wesentlichen Bestandteil neben anderen Silicaten. Der Ton ist vorwiegend Aluminiumsilicat. Ferner kommt es auch als Oxyd (Tonerde) vor und zwar als Korund, Rubin, Saphir. Als Silicat bildet es auch mit anderen Silicaten den Feldspat und Glimmer; als Fluorid mit NaF den Kryolith.

Darstellung: Nach verschiedenen Methoden elektrolytisch aus einer Schmelze von möglichst reinem Aluminiumoxyd mit Kryolith oder Flußspat gewonnen.

Eigenschaften: Weißes Metall von starkem Glanz. Sehr dehnbar. Es ist sehr leicht, sein spez. G. beträgt 2,58. Es schmilzt bei Rotglut. An der Luft ist

es fast unveränderlich, aber nur weil es sich sehr schnell mit einer schützenden Oxydhaut bedeckt. Aluminiumamalgam zersetzt Wasser schon in der Kälte; Al löst sich in Salzsäure leicht, in Schwefelsäure schwer. Salpetersäure greift es nicht an. Dagegen löst es sich leicht in Kalilauge. Es hat eine sehr hohe Affinität zum Sauerstoff (Wärmetönung 361 Cal.); verdrängt deshalb alle Metalle aus seinen Oxyden (s. u.).

Anwendung: Es wird wegen seiner Leichtigkeit im Luftschiffbau und wegen seines schönen Glanzes zu Geschirren, Apparaten usw. angewendet. Wird zu Aluminium-Folie ausgewalzt. Die Verbindung von Al mit Sauerstoff liefert eine enorme Wärmemenge, so daß man durch Anwendung eines Gemisches von Al und Eisenoxyd (Thermit) sehr hohe Temperaturen (3000°) an einer Stelle erzeugen kann, was zur Schweißung von Metallen (autogene Schweißung) benutzt wird. Ferner wird Al-Pulver als Reduktionsmittel zur Darstellung von Chrom und Mangan benutzt.

Eine Legierung von Kupfer mit 5—12% Aluminium bildet die Aluminiumbronze, die goldähnliche Farbe besitzt, sehr hart und beständig ist und sich gut in Formen gießen läßt. Andere Al-Legierungen sind: **Magnalium** (2—30% Mg, bis 98% Al, 1,5—4% Cu, 0,25—1,25% Mn, 0,25—1,25% Ag) u. a.

Aluminiumchlorid $AlCl_3$ aus Aluminium und Chlor. Weiße Blättchen, leicht sublimierbar. Zerfließt an der Luft. Wird beim Erwärmen mit Wasser in Aluminiumoxyd und Salzsäure zerlegt.

$$2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl,$$

eine Reaktion, die sonst den Chloriden der Metalloïde, und auch dem Borchlorid zukommt.

Aluminiumoxyd Al_2O_3, Tonerde, kommt kristallisiert vor als Korund, ein farbloser Edelstein, der auch

blau gefärbt als Saphir und rot als Rubin[1]) gefunden wird, ferner in unreinem Zustand als Smirgel. Es ist sehr hart, fast wie Diamant, und wird als Schleifmittel benutzt. Man erhält es durch Glühen des Hydroxydes als ein in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_3$ fällt aus Aluminiumsalzlösungen durch Ammoniak als weiße, voluminöse Gallerte.

Es verhält sich wie eine Säure, vermag z. B. Alkalisalze zu bilden, indem es sich in Kali- oder Natronlauge löst: Kaliumaluminat $Al(OK)_3$ mit dem Anion AlO_3'''.

Magnesiumaluminat kommt als Spinell in der Natur vor.

Andererseits ist das Aluminiumhydroxyd gegenüber starken Säuren eine Base; es bildet z. B. ein Sulfat usw., aber z. B. kein Carbonat.

Wenn man Aluminiumsulfat mit Natriumcarbonat versetzt, so entsteht nicht das Carbonat, sondern das Hydroxyd, indem CO_2 entweicht, weil dieses Salz einer sehr schwachen Base mit der schwachen Kohlensäure nicht beständig ist. Man nennt diesen spontanen Zerfall eines Salzes in Säure und Base, weil dabei die Ionen des Wassers eintreten, eine „hydrolytische Dissoziation".

$$Me'R' \leftrightarrows Me'OH' + R'H'.$$

Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 18H_2O$ ist wichtig als Stammsubstanz der **Alaune**[2]): gewöhnlicher Alaun (Alumen) ist ein Doppelsalz, bestehend aus Aluminiumkaliumsulfat, von der Formel

$$Al(SO_4)_2K \cdot 12H_2O.$$

---

[1]) Rubine und Saphire werden in neuerer Zeit künstlich hergestellt („synthetische" Edelsteine).

[2]) Die allgemeine Formel der Alaune ist

$$M^{III}(SO_4)_2X \cdot 12H_2O,$$

in der M^{III} Aluminium oder Fe''', Cr''', Mn''' und X ein Alkalimetall sein kann.

Die Alaune sind nur in festem Zustande Doppelsalze, in Lösung geben sie keine komplexen Ionen (S. 58 Anm. 2), sondern zerfallen ganz normal in $K^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $2SO_4''$.

Der Alaun wird aus natürlichen Aluminiumverbindungen (Alaunstein, Alaunschiefer usw.) nach mannigfachen Methoden gewonnen.

Er kristallisiert in großen Oktaëdern, die sehr leicht in kaltem, namentlich aber in heißem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen verliert er sein Krystallwasser (gebrannter Alaun).

Er wird als leichtes Antiseptikum in der Medizin und als Beizmittel in der Farbstofftechnik gebraucht.

Die Beizen sind solche Stoffe, die geeignet sind, Farbstoffe auf Geweben, an denen sie sonst nicht haften, niederzuschlagen, z. B. viele Anilinfarben auf Baumwolle. Dazu dienen speziell vielfach Aluminiumverbindungen, außer Alaun auch essigsaure Tonerde.

In dem Alaun kann das Kalium auch durch Natrium, Ammonium usw. vertreten sein.

Aluminium-Stickstoffverbindungen, Aluminiumnitride erhalten neuerdings große Bedeutung zur Gewinnung von Ammoniak. Sie werden durch Erhitzen von Gemischen aus Kohle und Tonerde oder Tonerdeverbindungen in Stickstoffatmosphäre hergestellt und aus ihnen Ammoniumsalze mit Hilfe von Säuren gewonnen.

Aluminiumnitrid AlN entsteht direkt aus den Elementen bei 700°. Gibt mit Kalilauge Ammoniak:

$$AlN + 3KOH = NH_3 + K_3AlO_3.$$

Aluminiumsilicat im Feldspat, Glimmer usw. Durch Eisen verunreinigtes Aluminiumsilicat ist der Ton. Mengt man Ton mit Wasser, so erhält man eine zähe, knetbare Masse (plastischen Ton). Durch Trocknen und Glühen wird sie fest, hart und feuerbeständig; darauf beruht die Verwendung des Tons zu Gefäßen.

Reines kieselsaures Aluminium ist der Kaolin oder Porzellanerde.

Porzellan wird aus einem feinen Gemenge von Kaolin und Feldspat durch Brennen in besonderen Öfen hergestellt. Dadurch wird die Masse durchscheinend und, weil der Feldspat schmilzt, undurchlässig. Die Fayence, aus mehr oder weniger gefärbten quarzhaltigen Tonen ohne Feldspat, nur in schwachem Feuer gebrannt, hat einen stark durchlässigen „Scherben" und muß deshalb noch mit einer Glasur von leicht schmelzbaren Zinn- und Bleisilicaten überzogen werden. Der gewöhnliche Ton liefert die Ton- und Steingutgefäße.

Sie werden durch Zusatz von Kochsalz glasiert, das sich durch die heißen Wasserdämpfe in freies Natriumhydroxyd spaltet und dadurch mit dem Ton eine feste, undurchlässige Decke bildet.

Ultramarin wurde früher aus dem Lapis lazuli, einem seltenen Mineral, als kostbarer blauer Farbstoff gewonnen. Jetzt stellt man ihn im Großen her, indem man Ton, Soda, Schwefel und Holzkohle zusammen an der Luft langsam erhitzt. Es gibt auch violetten und roten Ultramarin. Er ist eine Verbindung von Aluminiumnatriumsilicat und Natriumpolysulfiden.

Gallium Ga, Indium In, Thallium Tl

sind dreiwertige, dem Aluminium verwandte Elemente, die sehr spärlich vorkommen. Das Thallium bildet auch als einwertiges Element Verbindungen, die denen der Alkalien gleichen; das Kation $Tl^{\cdot}$ ist sehr stark basisch.

Seltene Erdmetalle.

Unter den „Seltenen Erden", einer Bezeichnung, die für einige dieser Stoffe wegen ihrer ausgedehnten Verarbeitung heute kaum noch zutrifft, werden die Oxyde folgender Elemente zusammengefaßt:

a) Ceriterden:

Lanthan,	Cer,	Praseodym,	Neodym,	Samarium
139	140,25	140,6	144,3	150,4

b) Yttererden:

1. Scandium, Yttrium

44,1	89,0

2. Terbinerden:

Europium,	Gadolinium,	Terbium
152,0	157,3	159,2

3. Erbinerden:

Dysprosium,	Holmium,	Erbium,	Thulium
162,5	163,45?	167,4	168,5?

4. Ytterbinerden:

Ytterbium,	Lutetium,	Celtium
172	174	

c) Zirkonium, Thorium

90,6	232,4

Vorkommen: In den in der Natur keineswegs seltenen Mineralien: Cerit (Silicat), Allanit, Monazit (Ce-Sa-Phosphat), Aeschinit (Ce-Th-Niobat bzw. Titanat); Gadolinit, Yttrianit, Euxenit usw. in Skandinavien, den Vereinigten Staaten, Brasilien u. a.

Eigenschaften: Die in chemischer und physikalischer Beziehung einander außerordentlich nahestehenden Elemente lassen sich wegen ihrer nahen chemischen Verwandtschaft, wie sie in der ganzen anorganischen Chemie sich sonst nicht findet, nur sehr schwer voneinander trennen. Dies geschieht meist nach dem Vorschlage Auer von Welsbachs 1885) durch fraktionierte Kristallisation ihrer Doppelnitrate, neuerdings auch einiger Salze mit organischen Säuren.

Zirkonium, Cerium und Thorium wurden schon bei dem ebenfalls zur 4. Gruppe des period. Systems ge-

hörigen Titan (S. 148) besprochen. Scandium, Yttrium und Lanthan gehören in die 3. Gruppe. Die übrigen Elemente der Cerit- und Yttererden-Reihe sind nur schwer in das System einzufügen, wenn an seinen Grundlagen nichts geändert werden soll. Nach ihren Eigenschaften werden sie am besten in ein Fach zusammen eingereiht, d. i. in der 8. Reihe und 4. Gruppe des period. Systems nach der Reihenfolge ihrer Atomgewichte (s. S. 93).

Verwendung: Die Ceriterden und Cerisalze werden außer zu den schon S. 149 angegebenen Zwecken noch u. a. verwendet zum Abschwächen photographischer Negative, zur Herstellung farbiger Kopien. Weiter in der Färberei als Metallbeizen, zum Färben und Entfärben von Glasflüssen, zu Porzellanfarben. Die Nitrate zu Blitzlichtpulvern. Von den Ceriterden sind die reinen Metalle bekannt, doch wurden die der Yttererden noch nicht dargestellt. Cereisen gibt beim Reiben starke Funken, wird deshalb zu den modernen Benzinfeuerzeugen, Gasanzündern usw. benutzt.

Metalle der Eisengruppe.

Obwohl die Metalle der Eisengruppe nach dem periodischen System erst der achten Gruppe zuzuteilen sind, erscheint es doch zweckmäßiger, sie im Anschluß an das Aluminium zu behandeln; auch das Mangan, das in seinen höheren Oxyden säurebildend auftritt und sich dem Jod ähnlich verhält, zeigt als Metall und in seinen Salzen soviel Ähnlichkeit mit dem Eisen, daß es ebenfalls hier seinen Platz finden möge.

Eisen (Ferrum).

Fe; Atomgewicht 56. Zwei- und dreiwertig.

Vorkommen: Gediegen nur in Meteorsteinen. Sehr weit verbreitet; die wichtigsten Erze sind:

Magneteisenstein Fe_3O_4;
Roteisenstein Fe_2O_3;
Spateisenstein $FeCO_3$;
Pyrit (Eisenkies) FeS_2.

Der Brauneisenstein ist ein unreines Eisenoxydhydrat.

Das Eisen ist ferner ein Bestandteil des roten Blutfarbstoffes, Hämoglobin, der den Transport des Sauerstoffes zu den Geweben vermittelt. Er oxydiert sich in den Lungen und gibt seinen Sauerstoff an die Gewebe ab. Dabei spielt das Eisen die Hauptrolle (Näheres siehe in meinem Grundriß der Biochemie).

Darstellung: Chemisch reines Eisen erhält man aus Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisen durch Wasserstoff.

Die Darstellung des in der Technik verwendeten Eisens, das vor allem Kohlenstoff, ferner aber auch Schwefel, Silicium, Mangan usw. enthält, geschieht im sogenannten **Hochofenprozeß.**

Dieser beruht auf der Reduktion von sauerstoffhaltigen Eisenerzen durch Kohle. Der Hochofen, der ununterbrochen in Brand gehalten werden muß, ist ein konischer, aus feuerfestem Material gebauter Turm, der so beschickt wird, daß man abwechselnd eine Schicht Kohle und eine Schicht Erze einfüllt. Zur Beförderung des Schmelzens setzt man kalk- und kieselhaltige Substanzen zu. Die Kohle verbrennt zu Kohlenoxyd, das die Eisenerze reduziert. Während von oben immer neue Schichten nachgeschickt werden, wird unten von Zeit zu Zeit das reduzierte Eisen abgelassen. Es stellt das sogenannte **Roheisen** dar.

Der Hochofenprozeß liefert stets beträchtliche Mengen noch unzersetzten Kohlenoxyds, da die Reaktion

$$CO + O \leqq CO_2$$

ein deutliches Gleichgewicht besitzt (S. 40). Das CO ist noch wertvoll, da es als Heizgas benutzt werden kann.

Dies geschieht heute in modernen Betrieben im größten Maßstabe, da ein Hochofen ca. 100000 m^3 Heizgas pro Tag liefern kann.

Eigenschaften: Roheisen enthält über 2% Kohlenstoff, außerdem stets Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan und Spuren anderer Metalle.

Man unterscheidet:

Graues Roheisen, bei langsamer Abkühlung: Es enthält den Kohlenstoff zum Teil mechanisch beigemengt, meist in Form von Graphit. Es wird als **Gußeisen** verwendet.

Weißes Roheisen, bei schneller Abkühlung oder bei hohem Mangangehalt: Enthält wenig Graphit, sondern den Kohlenstoff in übersättigter Lösung. Es ist hart und spröde (Spiegeleisen), dient nur zur Weiterverarbeitung.

Durch Entziehung eines Teiles des Kohlenstoffs gewinnt man zwei andere Abarten des Eisens, das Schmiedeeisen und den Stahl.

Schmiedeeisen enthält weniger als 0,5 % Kohlenstoff. Es ist relativ weich, schmiedbar, schmilzt erst bei 1600°. **Stahl** enthält 0,5—1,6 % Kohlenstoff. Der Stahl zeichnet sich durch seine große Elastizität, sowie dadurch aus, daß er härtbar ist. Wenn man ein glühendes Stück Stahl in kaltes Wasser taucht, wird es wesentlich härter. Er kann so glashart gemacht werden. Er schmilzt bei ca. 1400°.

Beim Erwärmen nimmt er durch oberflächliche Oxydation verschiedene Färbungen an, die beim Erkalten verbleiben. Das willkürliche Hervorrufen dieser Farbentöne nennt man Anlassen des Stahls.

Zur Darstellung des Schmiedeeisens aus dem Roheisen muß dasselbe entkohlt werden. Es geschieht dies entweder durch Glühen in offenen Herden (Frischprozeß), oder in Flammenöfen (Puddelprozeß). Da-

bei verbrennt der größte Teil der Kohle nebst dem Phosphor und Schwefel, und es resultiert Schmiedeeisen.

Der **Stahl**, der in seinem Kohlenstoffgehalt zwischen dem Roheisen und Schmiedeeisen steht, kann entweder aus dem Roheisen durch teilweise Entkohlung oder aus dem Schmiedeeisen durch Zuführung von Kohle dargestellt werden. Auf letzterem Prinzip beruht die Darstellung des Zementstahls. Eisenstäbe werden in Kohlenpulver längere Zeit bei Rotglut erhitzt, bis sie durch Aufnahme von Kohle in Stahl übergegangen sind. Indirekt erreicht man dasselbe durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit den Abfällen von Schmiedeeisen (Siemens-Martin-Verfahren).

Die partielle Entkohlung des Roheisens geschah früher ebenfalls in Puddelöfen (Puddelstahl), wird aber heut vorwiegend mittels des **Bessemerprozesses** bewirkt.

Das flüssige Roheisen wird in eine große Retorte, den Konvertor, auch Bessemerbirne genannt, gebracht und dann Luft durchgepreßt. Dadurch verbrennt zuerst Silicium zu SiO_2 (sowie eventuell Schwefel), dann der Kohlenstoff. Sobald die Flamme des Kohlenstoffs allein vorhanden ist, was mittels Spektroskops kontrolliert werden kann, wird der Prozeß unterbrochen. Durch weitere Verbrennung des Kohlenstoffes im Konvertor entsteht Flußeisen, das mit geringem C-Gehalt (0,05 bis 0,4 %) dem Stahl in vielen praktischen Beziehungen ähnlich ist.

Während der Bessemerprozeß früher nur fast phosphorfreies Roheisen verarbeiten konnte, gestattet die Ausfütterung des Konvertors mit gebranntem Dolomit (Calcium- und Magnesiumcarbonat), der die entstehende Phosphorsäure sofort bindet, auch die Verarbeitung phosphorhaltigen Roheisens (Basischer Prozeß, Thomasprozeß). Als sehr wertvolles Nebenprodukt entsteht dabei die den ganzen Phosphor enthaltende Thomasschlacke, ein vorzügliches Düngemittel (s. S. 133 u. 170), da sie auch Kalk enthält.

Härtbares Eisen, das also dem Stahl ähnlich ist, entsteht aus dem Schmiedeeisen auch durch Zusatz von Mangan, Wolfram, Chrom, Nickel usw.

Chemisch reines Eisen ist ein ziemlich weiches, silberweißes Metall. Spez. G. 7,8. Schmilzt bei 1800°.

Eisen löst sich leicht in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure. Kohlenstoffhaltiges Eisen entwickelt dabei den häßlichen Geruch von Kohlenwasserstoffen.

Taucht man Eisen flüchtig in konzentrierte Salpetersäure und wäscht es ab, so löst es sich nicht mehr in Salpetersäure (Passivität des Eisens). Es oxydiert sich an feuchter Luft zu Eisenoxydhydrat: es rostet. Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit dem sog. Hammerschlag Fe_3O_4.

Eisen läßt sich magnetisieren, doch behält nur der Stahl den Magnetismus längere Zeit bei. Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es zweiwertig (Ferro-) und dreiwertig (Ferriverbindungen) auftritt. Das Ferri-Ion $Fe^{\cdots}$ ist ziemlich unbeständig.

Ferroverbindungen.

Ferrochlorid, $FeCl_2$, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure, bildet wasserfrei weiße, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Als Hydrat kristallisiert es in grünen Prismen.

Eisenoxydul FeO. Schwarzes Pulver.

Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat $Fe(OH)_2$ aus Eisenoxydulsalzen und Kalilauge. Grünlicher Niederschlag.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Aus Eisen und Schwefelsäure. Große grüne Prismen. Verwittern an der Luft und oxydieren sich gleichzeitig.

Ferrocarbonat $FeCO_3$ kommt als Spateisenstein in der Natur vor.

Schwefeleisen, Ferrosulfid, FeS durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Eisen. Dunkelgraue Masse, gibt mit Salzsäure H_2S.

Ferroverbindungen bedingen den Eisengehalt des Wassers. Man entfernt sie durch Lüften oder Ozonisieren. Dabei fällt unlösliches Ferrihydroxyd aus.

Ferriverbindungen.

Ferrichlorid, Eisenchlorid *(Ferrum sesquichloratum)*, $FeCl_3$, aus Eisenchlorür $FeCl_2$ und Chlor. Kristallisiert kristall-wasserhaltig als gelbbraune, zerfließliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Wasserfrei aus Eisen und Chlor als grüne glänzende Blättchen. In der Medizin als Blutstillungsmittel verwendet.

Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 kommt als Roteisenstein (Haematit) in der Natur vor. Rotes, hartes Pulver, das als „Polierrot" benutzt wird. Es wird auch zur Denaturierung des Kochsalzes verwendet (Viehsalz, Staßfurter Salz).

Eisenoxydhydrat $Fe(OH)_3$ fällt aus Eisenoxydsalzlösungen als tiefbraune gallertartige Masse, kommt in unreinem Zustande als Brauneisenstein und im Lehm vor.

Ferriferrooxyd, Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 kommt als Magneteisenstein in schwarzen Krystallen in der Natur vor; es hat magnetische Eigenschaften.

Ferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3$ braunes Pulver. Entsteht aus Eisenvitriol bei Luftzutritt. Mit Alkalisulfaten bildet es den Eisenalaun, z. B. $Fe(SO_4)_2\ K \cdot 12H_2O$ (vgl. Alaune S. 193).

Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 kommt als Schwefelkies (Pyrit) in der Natur vor.

Eisensaures Kalium K_2FeO_4, vom Eisentrioxyd FeO_3, in dem das Eisen sechswertig ist, bildet sich beim Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter in roten Prismen; die freie Säure ist nicht bekannt.

Die Cyanverbindungen des Eisens, das gelbe Blutlaugensalz Kaliumferrocyanid $K_4Fe(CN)_6$ und das

rote, Kaliumferricyanid $K_3Fe(CN)_6$, werden in der organischen Chemie abgehandelt (s. d.).

Nachweis: Die Ferroverbindungen geben mit rotem, die Ferriverbindungen mit gelbem Blutlaugensalz blaue Niederschläge (Turnbull's bzw. Berliner Blau). Rhodankalium färbt Ferrisalzlösungen blutrot.

Nickel.

Ni; Atomgewicht 58,7. Zweiwertig.

Es kommt als Arsen-Nickelglanz NiAsS und als Garnierit (Silicat) vor, stets mit Kobalt vergesellschaftet.

Es ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, unveränderlich an der Luft; ist in Salzsäure und Schwefelsäure schwer löslich, leicht dagegen in Salpetersäure.

Es bildet nur Salze des Oxyduls NiO, das Oxyd Ni_2O_3 selbst ist indessen auch bekannt.

Das Nickel wird seiner Beständigkeit und seines Glanzes wegen vielfach angewandt, z. B. zu Kochgefäßen usw. Ferner überzieht man eiserne oder kupferne Gegenstände ebenfalls mit einer Nickelschicht, man vernickelt sie; meist auf galvanischem Wege. Von Legierungen sind wichtig:

Das **Neusilber** oder Argentan, Alpaka, Alfenid, Packfong für Tisch- und Schmuckgeräte. Es besteht aus 50 % Kupfer, 25 % Nickel und 25 % Zink. (Vgl. S. 182.) In der Elektrotechnik verschiedenartige Legierungen als Widerstandsdrähte: Nickelin, Rheostatin, Manganin, Konstantan u. ä. — Für Panzerplatten und schwere Geschosse dient der sehr harte Nickelstahl (3 % Ni, 0,3—0,4 % C). Invar (35,7 % Nickel, 64,3 % Stahl) dient wegen seines außerordentlich geringen Ausdehnungskoeffizienten zu Uhrpendeln, Meßbändern. Die deutschen Nickelmünzen bestehen aus 75 % Cu und 25 % Ni.

Die Nickelsalze, wie z. B. $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ usw., sind grün gefärbt. Sie bieten kein weiteres Interesse. Zu erwähnen ist noch eine Verbindung von Ni mit CO, $Ni(CO)_4$. Entsteht aus Ni + CO bei 60^0, ist sehr flüchtig und zersetzt sich bei 200^0 wieder (Darstellung von reinem Nickel, sog. Mondprozeß).

Kobalt.

Co; Atomgewicht 59. Zweiwertig.

Es kommt als Speiskobalt $CoAs_2$ und Glanzkobalt CoAsS vor. Das Metall erhält man aus dem Oxydul durch Kohle. Es ist dem Nickel sehr ähnlich, bildet vorwiegend Oxydulverbindungen, doch ist das Oxyd selbst bekannt.

Die Salze des Kobalts lösen sich mit rosenroter Farbe und entsprechen völlig denen des Nickels.

Kobaltnitrat $Co(NO_3)_2$ und **Kobaltchlorür** $CoCl_2$ kristallisieren beide mit $6H_2O$ in schwach roten Prismen. Die wasserfreien Salze sind blau. Man benutzt deshalb die Lösung der Salze zu Schriftzügen, die beim Trocknen verschwinden, beim Erwärmen (durch Wasserabgabe) blau werden (sympathetische Tinte).

Ein Kobaltkaliumsilicat ist die Smalte, die durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarzsand hergestellt und fein gepulvert als prächtiger blauer Farbstoff angewendet wird.

Kobalt hat eine große Neigung zu komplexen Verbindungen, wobei komplexe Kationen (S. 58 Anm. 2) entstehen, z. B. $Co(NH_3)_6^{\cdots}$ (Kobaltamminsalze).

Nachweis: Kobalt und Nickel geben in saurer Lösung mit H_2S keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak fällt schwarzes Schwefelmetall aus, das nun in HCl unlöslich ist. Zur Trennung von Co und Ni benutzt man z. B. die Eigenschaft der Co-Verbindungen, mit Kaliumnitrit einen gelben Niederschlag von Kobaltikaliumnitrit $K_3Co(NO_2)_6$ zu geben.

Mangan.

Mn; Atomgewicht 55.

Das Mangan, das nach seiner Stellung im periodischen System den Halogenen nahe steht, zeigt diese Ähnlichkeit nur in seiner höchsten Oxydationsstufe, wo es siebenwertig auftritt: Übermangansäure $HMnO_4$ ist der Überjodsäure HJO_4 sehr ähnlich; sonst steht es namentlich dem Eisen sehr nahe, mit dem es häufig verbunden auftritt.

Vorkommen: Es findet sich gediegen nur in Meteorsteinen. Sonst hauptsächlich als Braunstein (Pyrolusit) MnO_2, Manganit $Mn_2O_3 + H_2O$ usw.

Darstellung: Man stellt es aus den Oxyden durch Kohle dar.

Eigenschaften: Es ist ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, das sich leicht an der Luft zersetzt und in Säuren leicht löslich ist.

Es bildet vier Reihen von Verbindungen:

Manganosalze von MnO (zweiwertig),
Manganisalze von Mn_2O_3 (dreiwertig),
Mangansäure H_2MnO_3 von MnO_3 (sechswertig),
Übermangansäure $HMnO_4$ von Mn_2O_7 (siebenwertig).

Außerdem bildet es noch die isoliert stehenden Oxyde MnO_2 Manganperoxyd und Mn_3O_4 Manganoxyduloxyd.

Manganoverbindungen.

Manganoxydul MnO. Grünliches Pulver. **Manganoxydulhydrat** $Mn(OH_2)$ aus den Salzen durch Kalilauge. Ziemlich starke Base.

Manganchlorür $MnCl_2$ | durch Auflösen von Mangan in
Manganosulfat $MnSO_4$ | Salzsäure resp. Schwefelsäure.

Mangansulfid MnS. Fleischfarbener Niederschlag, fällt durch Schwefelammonium aus Manganolösungen.

Manganiverbindungen.

Manganoxyd Mn_2O_3 kommt als Braunit in der Natur vor. Das Hydrat ist ein brauner Niederschlag.

Die Salze, z. B. das Sulfat, sind wenig beständig.

Manganoxyduloxyd Mn_3O_4, durch Erhitzen von Mn_2O_3 an der Luft, kommt als Hausmannit vor.

Mangandioxyd MnO_2, Manganperoxyd, **Braunstein**, ist ein brauner Körper, der beim Erhitzen und mit Säuren Sauerstoff entwickelt und daher mit Salzsäure Chlor ergibt (S. 98).

Schmelzt man Braunstein mit Kaliumchlorat oder Salpeter, so erhält man eine grüne Schmelze, aus der man grüne Kristalle von **mangansaurem Kali** K_2MnO_4 erhalten kann, die sich von der sehr unbeständigen Mangansäure resp. dem Mangantrioxyd MnO_3 ableiten:

$$MnO_3 + H_2O = H_2MnO_4.$$

Wenn man das Salz in Wasser löst oder schneller bei Einwirkung von Chlor oder Säuren geht das zweiwertige Anion MnO_4'' in ein einwertiges Anion MnO_4' über, es entsteht:

Übermangansaures Kali, Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, das aus der Lösung in grünlich schillernden, schwarzroten Prismen kristallisiert.

Es löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer tiefvioletten Flüssigkeit. Wird als kräftiges Antiseptikum und fäulniswidriges Mittel vielfach angewendet.

Der Säure entspricht das Manganheptoxyd Mn_2O_7:

$$Mn_2O_7 + H_2O = 2HMnO_4.$$

Dies ist aus dem Kaliumpermanganat durch abgekühlte konz. Schwefelsäure als ölige Flüssigkeit erhältlich, die äußerst energisch oxydierend wirkt.

Nachweis: Alle Manganverbindungen geben mit Salpeter eine grüne Manganat-Schmelze (s. o.).

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Diese Elemente, die der sechsten Gruppe des periodischen Systems angehören, stehen in ähnlicher Beziehung zur Schwefelgruppe, wie das Mangan zu den Halogenen, d. h. diese Ähnlichkeit zeigt sich nur in den höheren Sauerstoffverbindungen, die der Schwefelsäure verwandt sind; dagegen zeigt das Chrom in seinen niederen Oxydationsstufen und als Metall nahe Verwandtschaft zur Eisengruppe; die übrigen schließen sich dann etwas weniger nahe an das Eisen an.

Chrom.

Cr; Atomgewicht 52.

Findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein ($Cr_2O_3 \cdot FeO$). Ferner als chromsaures Blei: Chrombleierz.

Das Chrom erhält man durch Glühen von Chromoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen oder durch Reduktion mit Aluminiumpulver (S. 192) als ein dem Eisen ähnliches, sehr hartes und schwer schmelzbares Metall, das sich leicht in Salzsäure und Schwefelsäure, nicht in Salpetersäure löst (wie Aluminium). Es bildet drei Reihen von Verbindungen:

Chromoverbindungen (zweiwertig) von CrO,
Chromiverbindungen (dreiwertig) von Cr_2O_3,
Chromsäure H_2CrO_4 (sechswertig) von CrO_3.

Die Chromoxydulverbindungen sind sehr unbeständig und gehen leicht in die Oxydverbindungen über.

Chromchlorür $CrCl_2$.

Oxydverbindungen.

Chromioxyd Cr_2O_3. Grünes, amorphes Pulver, in Säuren unlöslich.

Chromhydroxyd $Cr(OH)_3$ aus Chromoxydsalzen durch Ammoniak als blaugrauer Niederschlag.

Das Chromoxyd ist wie das Aluminiumoxyd eine schwache Base, die nur mit starken Säuren Salze bildet, z. B. Chromisulfat $Cr_2(SO_4)_3$; andererseits bindet es sich auch an starke Basen, bildet also als Säure Salze, die den Aluminaten entsprechen. Das Chromoxydsulfat bildet auch, wie das Aluminiumsulfat, mit Kaliumsulfat einen Alaun, den Chromalaun:

$$Cr(SO_4)_2K + 12H_2O.$$

Chromichlorid $CrCl_3$. Aus Chromoxyd und Kohle durch Glühen im Chlorstrom.

Chromsäure. Die Chromsäure, H_2CrO_4, entspricht in ihren Salzen völlig der Schwefelsäure, ist aber nicht in freiem Zustande zu erhalten, da sie sogleich in ihr Anhydrid CrO_3 und Wasser zerfällt. Sie hat also die Konstitution:

$$O_2 \gtrless {}^{VI}Cr \lessgtr {}^{OH}_{OH}$$

Schwache Säure, die in den Salzen das Anion CrO_4'' enthält, außerdem aber noch hydrolytisch gespalten ist.

Chromtrioxyd CrO_3, Chromsäureanhydrid, entsteht aus Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ und konz. Schwefelsäure in roten, langen Nadeln, die sehr heftig oxydierend wirken und in der Medizin als Ätzmittel verwendet werden (*Acidum chromicum*). Es gibt bei ca. 250° Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, gelbes chromsaures Kalium, entsteht durch Schmelzen von Chromeisenstein mit Salpeter. Gelbe rhombische Kristalle.

Mit Säuren geht es in **Kaliumbichromat**, rotes chromsaures Kalium $K_2Cr_2O_7$ über. Große, rote Kristalle. Es verhält sich zum normalen Kaliumchromat wie Pyroschwefelsäure zur Schwefelsäure (s. S. 116).

$$O_2Cr \lessgtr {}^{OK}_{OK} \qquad O_2Cr \lessgtr {}^{OK}_{O} \qquad O_2Cr \lessgtr {}^{O}_{OK}$$

Kaliumchromat — Kaliumbichromat.

Wie die Schwefelsäure bildet auch die Chromsäure Chlorverbindungen:

Chlorchromsäure $CrO_2 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$

Chromylchlorid $CrO_2 < \begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix}$

Nachweis: Alle Chromverbindungen sind lebhaft gefärbt. Die Chromoxydverbindungen geben mit Salpeter die Schmelze der Chromate. Die Lösungen der Chromate werden durch etwas Wasserstoffperoxyd schön blau gefärbt. Diese Färbung läßt sich mit Äther ausziehen.

Verwendung: Als Zusatz zu Stahl, um ihn besonders widerstandsfähig zu machen (Chromnickelstahl). — Bei photomechanischen Verfahren, bei denen man sich der Eigenschaft chromathaltiger Gelatine- oder Leimschichten, nach Belichtung unlöslich zu werden, bedient. — Zur Chromgerbung des Leders mit Chromnatriumsalzen. — Als Oxydationsmittel bei Herstellung von Alizarin, Anilinschwarz u. ä. — Bleichromat, $PbCrO_4$ als Farbe: Chromgelb (s. S. 216).

Molybdän.

Mo; Atomgewicht 96.

In der Natur als Molybdänglanz MoS_2.

Das Molybdän hat eine außerordentlich wechselnde Valenz. Es kann zwei-, drei-, vier-, fünf-, sechs- bis achtwertig sein. Am wichtigsten ist das

Molybdäntrioxyd MoO_3, das Anhydrid der **Molybdänsäure** H_2MoO_4, die der Schwefelsäure ähnlich ist. Molybdänsäure neigt besonders zur Ausbildung sehr komplizierter Verbindungen, von denen die Phosphormolybdänsäure genannt sei. Ebenso verhält sich Wolfram.

Wolfram.

W; Atomgewicht 184.

In der Natur in Form wolframsaurer Salze. Wolframit (wolframsaures Eisen) u. a.

Silberweißes, sehr schwer schmelzbares Metall. Es erscheint zwei-, vier-, fünf- und sechswertig.

Wolframsäureanhydrid WO_3, das sowohl die der Schwefelsäure entsprechende Säure H_2WO_4, als auch kompliziertere bildet.

Wolfram wird zur Erzielung großer Härte dem Stahl zugesetzt (Wolframstahl). Zur Herstellung von Wolframfäden der Metallfaden-Glühlampen wird Wolfram in großer Menge verarbeitet. Kaliummetawolframat dient zum Imprägnieren verbrennlicher Gegenstände.

Uran.

U; Atomgewicht 239.

Vorkommen: Als Pechblende oder Uranpecherz (Uraninit); besteht zu 75—85 % aus Urandioxyd, UO_2 und Urantrioxyd UO_3. In Joachimsthal in Böhmen und in Marienberg und Schneeberg in Sachsen.

Eigenschaften: Pechblende vor dem Lötrohr unschmelzbar, in Salzsäure unlöslich, in erwärmter Salpetersäure löslich.

Es bildet als vierwertiges Element Oxydulverbindungen und als sechswertiges Oxydverbindungen. Hierbei reagiert das zweiwertige UO_2 als Kation, das man Uranyl nennt.

UCl_4 Uranchlorür.

$(UO_2)Cl_2 = UO_2 < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Uranylchlorid.

UO_3 Uranoxyd $= UO_2$-O.

Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$.

Die Uransalze fluoreszieren stark und sind sehr giftig.

Verwendung: Uranoxyd färbt Glas schön grüngelb (Uranglas).

Uran ist das erste Glied der wichtigsten Reihe der Radio-Elemente, die Pechblende der wichtigste Stoff für die Radiumgewinnung (S. 174 u. S. 222).

Germanium, Zinn, Blei.

Auch in der vierten Gruppe des periodischen Systems, deren Anfangsglieder die Metalloïde Kohlenstoff und Silicium sind, sind die höheren Glieder Elemente von metallischem Charakter, ebenso wie auf die Nichtmetalle Sauerstoff und Schwefel die Metalle Chrom und Molybdän, auf die Halogene das Mangan folgen. Es sind dies die Metalle Germanium, Zinn, Blei. Auch hier zeigt sich die Ähnlichkeit vorwiegend in den höheren Sauerstoffverbindungen, die Säurebildner sind.

Germanium.

Ge; Atomgewicht 73.

Die Existenz des Germaniums und seine wichtigsten Eigenschaften waren 1871 von Mendelejeff auf Grund des periodischen Systems schon vorhergesagt, der das hypothetische Element Ekasilicium genannt hatte, ebenso wie die des Scandiums und Galliums. Es wurde dann 1886 von Clemens Winkler in einem Zinnerz aufgefunden. Das Metall und seine Verbindungen sind dem Zinn sehr ähnlich. Dagegen liegt sein Schmelzpunkt beträchtlich höher, bei 958°.

Zinn (Stannum).

Sn; Atomgewicht 119. Zwei- und vierwertig.

Es kommt in der Natur hauptsächlich als Dioxyd SnO_2 (Zinnstein) vor. Es wird daraus durch Glühen mit Kohle dargestellt und durch Umschmelzen gereinigt. Das gewöhnliche Zinn enthält meist noch Arsen und Eisen.

Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall vom spez. G. 7,3. Es hat kristallinische Struktur: beim Biegen eines Zinnstabes entsteht ein eigentümlich knirschendes Geräusch, das von der Reibung der Kriställchen aneinander herrührt (Zinngeschrei). Es ist

weich und sehr dehnbar. Es schmilzt bei 231° und siedet bei 1600°. Es löst sich in kochender Salzsäure und Schwefelsäure. Salpetersäure löst es entweder oder oxydiert es zu Zinnsäure, je nach der Temperatur. Es ist an der Luft unveränderlich und wird deshalb zum Verzinnen von Kochgeschirren und von Eisenblech (Weißblech) verwendet. Geht bei sehr niederer Temperatur spontan in eine andere leicht zerbröckelnde Modifikation, das graue Zinn, vom spez. G. 5,8 über (Zinnpest). Dünn ausgewalztes Zinn ist das sog. Stanniol, das als Verpackungsmittel für Tee, Schokolade usw. viel benutzt wird. Es darf gesetzlich höchstens 1 % Blei enthalten. Legierungen des Zinns sind die mit Kupfer (Bronzen, s. S. 182), ferner das Britanniametall, das aus 90 % Zinn und 10 % Antimon besteht. Lötmetall ist Zinn und Blei 2 : 1, 1 : 1 oder 1 : 2.

Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es zweiwertig (Stannoverbindungen) oder vierwertig (Stanniverbindungen) auftritt.

Stannoverbindungen.

Stannochlorid, Zinnchlorür, $SnCl_2$, beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es löst sich leicht in Wasser und wirkt stark reduzierend, indem es in Zinntetrachlorid übergeht. Es wird als Beizmittel in der Färberei angewendet.

Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ aus dem Chlorür durch Alkalien.

Geht beim Erwärmen in **Zinnoxydul** SnO über.

Zinnsulfür SnS aus Zinnchlorürlösung durch H_2S als brauner Niederschlag.

Stanniverbindungen.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$ aus Zinn oder Zinnchlorür und Chlor. Farblose rauchende Flüssigkeit.

$SnCl_4$ ist in viel Wasser völlig hydrolysiert (S. 193), in wenig Wasser zum Teil. Eine Zinnkationenbildung ist überhaupt nicht nachweisbar. Mit überschüssiger HCl bildet es eine Säure $SnCl_4 \cdot HCl$, die ebenfalls stark hydrolysierte Salze bildet, so das Zinnchloridammoniumchlorid $SnCl_4(NH_4Cl)_2$; dient als Pinksalz zur Beize in der Kattundruckerei.

Zinnoxyd SnO_2, **Zinnsäureanhydrid** kommt in der Natur als Zinnstein vor. Dargestellt wird es durch Erhitzen von Zinn an der Luft. Weißes Pulver, unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird zu Glasuren, zur Herstellung von Milchglas und in der Emailleindustrie verwendet.

Kocht man eine alkalische Lösung von Zinnhydroxydul, so zersetzt sie sich in metallisches Zinn und **zinnsaures Natrium.** Aus diesem erhält man durch Salzsäure die **Zinnsäure** H_2SnO_3 als weißen Niederschlag, der in Säuren und Alkalien leicht löslich ist. Durch Aufbewahren unter Wasser wandelt sie sich in die sog. Metazinnsäure um, welche dieselbe Zusammensetzung hat, aber die fünffache Molekulargröße, und in Säuren und Alkalien unlöslich ist. Die Zinnsäure ist der Kohlensäure H_2CO_3 und der Kieselsäure H_2SiO_3 analog, eine sehr schwache Säure.

Zinnsulfid SnS_2 aus Zinnchloridlösung durch H_2S als gelber Niederschlag. Man erhält es auch aus Zinn und Schwefel durch Zusammenschmelzen unter Zusatz von Salmiak als goldgelbe, kristallinische Masse, die als Musivgold zum Bronzieren verwendet wird. Es löst sich in Schwefelnatrium zu Natriumsulfostannat Na_2SnS_3.

Nachweis: H_2S fällt gelbes Sulfid, das in Schwefelammonium löslich ist.

Blei (Plumbum).

Pb; Atomgewicht 205. Zweiwertig.

Findet sich hauptsächlich als Bleiglanz PbS (Spanien, Amerika). Ferner als Weißbleierz $PbCO_3$ usw.

Zur Darstellung des Bleies wird der Bleiglanz an der Luft geröstet, wodurch er direkt in Blei verwandelt wird, indem der Schwefel verbrennt. Der Vorgang ist folgender:

Das Schwefelblei wird erst zum Teil zu Bleioxyd, zum Teil zu schwefelsaurem Blei oxydiert, zum Teil bleibt es unverändert. Glüht man nun nochmals stark, so reagiert sowohl das Bleioxyd, als auch das Bleisulfat mit dem unveränderten Bleisulfid und es resultiert Blei und Schwefeldioxyd:

1. $2PbS + 7O = PbO + PbSO_4 + SO_2$
2. $2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$
3. $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$.

Oder man glüht Bleiglanz mit Eisen.

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Das so dargestellte Blei enthält zahlreiche Verunreinigungen, von denen es durch umständliche Prozesse befreit wird.

Das Blei ist ein sehr weiches Metall von bläulichweißer Farbe. Sp. 325°, Kp. 1600°. Spez. G. 11,4. Es besitzt auf frischer Schnittfläche hohen Glanz, wird aber an der Luft schnell (durch Oxydbildung) matt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Bleioxyd.

In reinem Wasser ist Blei etwas löslich, in gewöhnlichem, kohlensäurehaltigem Wasser bedeckt es sich sehr bald mit einer Schicht von unlöslichem Carbonat und wird nun nicht weiter angegriffen. Nur wenn das Wasser viel Kohlensäure enthält, ist auch das Carbonat etwas löslich. Dies Verhalten ist für die Hygiene von großer Bedeutung, da Blei sehr viel zu Wasserleitungsröhren verwendet wird, und wenn es in Lösung geht, das Wasser vergiftet. Durch Salzsäure resp. Schwefelsäure wird Blei nur wenig angegriffen. Salpetersäure löst es leicht, ebenso schon schwache organische Säuren (Essig); deswegen ist die Verwendung

des Bleies für alle Eß- und Trinkgefäße unzulässig. Zink und Eisen scheiden es aus seinen Verbindungen metallisch ab (Bleibaum).

Pb wird zu den meisten **Akkumulatoren** verwendet. In ca. 20 %ige Schwefelsäure hängen Bleiplatten ein, die sich mit einer Schicht von $PbSO_4$ beziehen. „Ladet" man nun den Akkumulator durch Stromzuführung, so bilden die nach der Anode wandernden SO_4''-Ionen dort Bleidisulfat $Pb(SO_4)_2$, das durch Wasser in PbO_2 zerlegt wird, während $H^{\cdot}$-Ionen an der Kathode $PbSO_4$ zu Blei reduzieren. Schaltet man nun um, so besteht zwischen dem PbO_2 und der andern Elektrode eine Potentialdifferenz (2,6 Volts), die einen entgegengesetzten Strom erzeugt. Die Säure wird hydrolysiert, $H^{\cdot}$ wandert zur Kathode, der früheren Anode und reduziert das PbO_2 zu PbO, das mit der Schwefelsäure $PbSO_4$ gibt, und SO_4'' geht zum Blei, um dort wieder Bleisulfat zu erzeugen. Das Entladen und Aufladen des Akkumulators läßt sich also durch folgende Gleichung darstellen, je nachdem man von links nach rechts (Entladung) oder von rechts nach links (Ladung) liest.

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \gtrless 2PbSO_4 + 2H_2O$$

(reversibles Element S. 76).

Legierungen: Eine Legierung aus gleichen Teilen Zinn und Blei schmilzt schon bei 186° und wird zum Löten verwendet (Schnellot, s. a. bei Zinn, S. 212). Das Letternmetall besteht aus 60 % Pb, 25 % Antimon und 15 % Zinn.

Das Blei ist meist zweiwertig, doch sind auch Abkömmlinge des vierwertigen Bleies bekannt.

Bleioxyd, Bleiglätte, PbO entsteht durch Erhitzen von Blei. Es zieht an der Luft Kohlensäure an und verseift beim Kochen die Fette, indem es fettsaures Blei bildet, das als Pflaster (Diachylonpflaster) in der Medizin verwendet wird.

Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$. Aus Bleisalzen durch Kalilauge als weißer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

Bleichlorid $PbCl_2$ wird aus Bleisalzlösungen durch Salzsäure gefällt. Ziemlich leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Bleijodid PbJ_2. Goldgelbe Blättchen.

Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$. Durch Auflösen von Blei in Salpetersäure.

Bleisulfat $PbSO_4$. Unlöslich in Wasser, leicht in Natronlauge.

Bleichromat $PbCrO_4$ kommt als Rotbleierz in der Natur vor. Entsteht als rotgelber Niederschlag aus Bleinitrat und Kaliumchromat. Wird als Anstrichfarbe benutzt, s. S. 209.

Bleicarbonat $PbCO_3$ kommt als Weißbleierz vor. Ein basisches Bleicarbonat ist das **Bleiweiß**, das eine wichtige Malerfarbe ist. Man stellt es jetzt dar, indem man Bleioxyd mit wenig Essigsäure und Wasser mischt und das entstandene basisch-essigsaure Blei durch Kohlensäure unter Druck zersetzt, wobei eine geringe Menge neutrales Bleiacetat immer wieder gebildet wird und so als Katalysator (S. 48) dient. Das Bleiweiß schwärzt sich an nicht reiner Luft unter Bildung von Schwefelblei und wird deshalb jetzt mehr und mehr durch Zinkweiß und Bariumsulfat verdrängt.

Bleisulfid PbS kommt als Bleiglanz vor. Es fällt aus Bleisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag.

Von den sich vom vierwertigen Blei ableitenden Verbindungen sind nur wenige bekannt. Durch Erhitzen von Bleioxyd an der Luft erhält man ein rotes Pulver, die sog. **Mennige**, die die Zusammensetzung Pb_3O_4 hat und als rote Malerfarbe (Anstriche von Eisenkonstruktionen) benutzt wird. Sie ist eine Verbindung von Bleioxyd PbO mit dem **Bleidioxyd** PbO_2. Behandelt man nämlich Mennige mit Salpetersäure, so löst das Bleioxyd sich auf, und es bleibt das Bleidioxyd als braunes Pulver zurück, das sich in Kalilauge zu blei-

saurem Kalium, Kaliumplumbat K_2PbO_3 löst, das dem zinnsauren Kalium analog ist.

Das Bleidioxyd ist also als das Anhydrid der Bleisäure aufzufassen.

Auch das Bleitetrachlorid $PbCl_4$ ist bekannt.

Alle Bleiverbindungen sind sehr giftig. Arbeiter, die viel mit Blei zu tun haben (Maler, Schriftsetzer), leiden oft an chronischen Bleivergiftungen, die sich in Koliken (Bleikolik), Gicht und Lähmungen äußern.

Nachweis: H_2S fällt schwarzes Schwefelblei, Schwefelsäure weißes Bleisulfat, das sich in Natronlauge löst.

Wismut (Bismutum).

Bi; Atomgewicht 208.

Das Wismut, welches das letzte Glied der sonst metalloïden Stickstoffgruppe darstellt, zeigt seinen metallischen Charakter darin, daß es keine Wasserstoffverbindung mehr bildet, und daß seine Oxyde zum Teil nur sehr schwache Säuren sind, wie das Pentoxyd Bi_2O_5, oder sogar basischer Natur, wie das Trioxyd Bi_2O_3.

Vorkommen: Hauptsächlich gediegen. Dann als Wismutglanz Bi_2S_3; ferner in manchen Erzen.

Darstellung: Das Schwefelwismut wird geröstet und das entstehende Wismutoxyd durch Kohle reduziert.

Eigenschaften: Rötlich-weißes Metall. Spez. G. 10. Spröde, leicht pulverisierbar. Schmilzt bei 267°. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft. Unlöslich in Salzsäure, leicht in Salpetersäure löslich. Seine Salze werden durch viel Wasser zersetzt.

Die Legierungen des Wismuts zeichnen sich durch leichte Schmelzbarkeit aus; Roses Metall (Sn, Pb, Bi) bei 94°; Woodsches Metall (Sn, Pb, Cd, Bi) bei 60,5°; letzteres ist die am leichtesten schmelzbare aller Legierungen.

Wismutchlorid $BiCl_3$ aus Wismut und Chlor.

Wismutoxyd Bi_2O_3, in der Natur als Wismutocker. Durch Verbrennung von Wismut. Gelbes Pulver.

Wismutpentoxyd Bi_2O_5. Anhydrid der Wismutsäure $HBiO_3$.

Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$. Durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure. Wasser fällt basisches Nitrat $BiO(NO_3)$ als käsigen, weißen Niederschlag (*Bismutum subnitricum*), der in der Medizin als leicht adstringierendes Mittel verwendet wird.

Wismutsulfid Bi_2S_3 fällt aus Wismutsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag.

Verwendung: Eine Reihe komplizierter organischer Wismutsalze wird in der Medizin als verhältnismäßig geruchloser Ersatz für Jodoform gebraucht (Dermatol u. a.).

Metalle der Platingruppe.

Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium[1]).

Die Platinmetalle gehören zur achten Gruppe des periodischen Systems, zu der auch das Eisen gehört, und zeigen auch eine gewisse Analogie zu den Metallen der Eisengruppe. Man teilt sie in zwei Gruppen: die leichten Platinmetalle:

Ru 102 Rh 103 Pd 107,

die ein spez. G. von ca. 12 haben; und die schweren:

Os 191 Ir 193 Pt 195,

die ein spez. G. von ca. 22 besitzen. Doch gehören chemisch die untereinander stehenden zusammen.

[1]) Ein neues Metall der Platingruppe, das Canadium, ist noch ungenügend bekannt.

Ruthenium und Osmium sind sehr schwer schmelzbar, an der Luft sehr veränderlich. Sie bilden Säuren, die sich vom Oxyd MeO_3[1]) ableiten, also den Salzen der Eisensäure analog sind, und ferner, ebenso wie Eisen, Oxydulverbindungen MeO und Oxydverbindungen Me_2O_3.

Palladium und Platin sind relativ leichter schmelzbar, an der Luft sehr beständig, und ähneln chemisch dem Kobalt. Sie bilden in ihren höheren Oxyden nicht so ausgeprägte Säuren.

Rhodium und Iridium stehen etwa in der Mitte zwischen den anderen Gruppen.

Die Platinmetalle finden sich stets gemeinschaftlich gediegen, namentlich im Ural, in den sogenannten Platinerzen, die meist noch Kupfer, Gold, Eisen usw. enthalten.

Sie werden mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Königswasser getrennt.

Ruthenium.

Ru; Atomgewicht 102.

Stahlgraues Metall, hart, löst sich schwierig in Königswasser. Bildet ein Oxydul RuO, ein Oxyd Ru_2O_3 und gibt mit Ätzkali geschmolzen **rutheniumsaures Kalium** K_2RuO_4 Auch **überrutheniumsaures Kalium** $KRuO_4$, analog dem übermangansauren Kalium, ist bekannt.

Osmium.

Os; Atomgewicht 191.

Schmilzt erst bei 2500°. Wird deshalb zu Glühlampen benutzt (Osramlampen). Unlöslich selbst in Königswasser. Bildet ebenfalls das Oxydul OsO, das Oxyd Os_2O_3, und **osmiumsaures Kalium** K_2OsO_4.

---

[1]) Me = Metall, also Ru oder Os usw. einzusetzen.

Beim Glühen an der Luft geht es in OsO_4, Osmiumperoxyd, sog. **Osmiumsäure** über. Farblose Prismen, die sich in Wasser lösen und heftig oxydierend wirken, indem sie dabei metallisches Osmium abscheiden. Es bildet in Wasser keine Ionen. Die Lösung hat einen durchdringenden Geruch. Durch Oxydation färbt die Lösung Fette schwarz und wird deshalb in der mikroskopischen Technik angewendet (Flemmingsche Lösung).

Rhodium, Iridium.

Rh = 103, Ir = 193.

Sind etwas leichter schmelzbar als Osmium. Unlöslich in Königswasser. Geben Oxydule, Oxyde und Superoxyd MeO_2, die Rh-säure, aber keine Ir-säure bilden. Das Iridium wird für die Spitzen der Goldfedern und als Legierung mit Platin verwendet. Das Metall des Normalmeterstabes der „internationalen Maß- und Gewichtskommission“ in Paris besteht aus einer Legierung von 90 % Platin und 10 % Iridium.

Palladium.

Pd; Atomgewicht 107.

Schmilzt bei 1550°. Löst sich leicht in heißer Salpetersäure und bei Luftzutritt, wenn auch schwer, in Salzsäure und Schwefelsäure. Es absorbiert sein neunhundertfaches Volumen Wasserstoff, den es beim Erwärmen wieder abgibt.

Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, Oxydulverbindungen PdO und Oxydverbindungen PdO_2.

Palladiumchlorür $PdCl_2$ aus Palladium durch Auflösen in Königswasser.

Palladiumjodür PdJ_2, schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, das zum Nachweis von Jod dient.

Palladiumchlorid $PdCl_4$ geht leicht in das Chlorür über.

Anwendung: Palladium dient zum Überziehen von Spiegeln und Skalen astronomischer Instrumente.

Platin.

Pt; Atomgewicht 195.

Grauweißes Metall vom spez. G. 21,4. Sehr zähe, läßt sich zu dünnem Draht und Blech verarbeiten. Schmilzt bei 1770°. Fein verteiltes Platin, Platinschwamm oder Platinmohr, ist eine graue Masse, die viele Reaktionen, namentlich Oxydationen, katalysiert (S. 48), z. B. die von SO_2 (S. 114). Ferner entzündet es Wasserstoff und Leuchtgas (Selbstzünder).

Infolge seiner ungemein großen Beständigkeit gegen alle chemischen Einflüsse ist Platin ein außerordentlich wertvolles Material zur Anfertigung von Schalen, Tiegeln, sowie von Präzisionsinstrumenten (Wagen, Gewichten usw.). Wird verwendet in der Elektrotechnik (Kontakte), Zahntechnik und zum Fassen von Edelsteinen. Noch widerstandsfähiger ist seine Legierung mit Iridium. Alkalien greifen es in der Hitze an; ferner löst es sich in Königswasser. Es bildet ebenfalls Oxydulverbindungen und Oxydverbindungen. Pt bildet keine basischen Ionen.

Platinchlorür $PtCl_2$ gibt mit Kalilauge das K-Salz der Platinochlorwasserstoffsäure H_2PtCl_4.

Platinchlorid $PtCl_4$ aus Pt mit Chlor bei 300°. Beim Auflösen von Platin in Königswasser entsteht dagegen die Platinchlorwasserstoffsäure, die das Anion $(PtCl_6)''$ besitzt und Salze bildet, die sog. Chloroplatinate:

Kaliumchloroplatinat K_2PtCl_6, schwer löslich, wird zur quantitativen Bestimmung von Kalium benutzt.

Ammoniumchloroplatinat $(NH_4)_2PtCl_6$ ist der sog. Platinsalmiak.

Die radioaktiven Elemente.

Obgleich sich unter den hier zu besprechenden Stoffen einige zweifellose chemische Elemente, die schon an anderer Stelle erwähnt sind, befinden, nämlich das Uran, das Thorium und das Radium, erscheint es doch am zweckmäßigsten, die Gruppe im Zusammenhange gesondert zu besprechen. Unter radioaktiven Stoffen versteht man eine Reihe von Substanzen, welche die Fähigkeit haben, unbeschadet ihres physikalischen Zustandes ständig Strahlen auszusenden, die vor allen Dingen durch drei Eigenschaften charakterisiert sind, nämlich die Ionisierung der Luft, also Abgabe freier elektrischer Energie (Elektronen), ferner die Beeinflussung photographischer Platten und drittens die Fluoreszenzerscheinungen.

Die ausgesandten Strahlen sind dreierlei Art, sie unterscheiden sich durch ihr Durchdringungsvermögen (P) für Aluminiumschirme, durch ihre Ablenkbarkeit (A) und ihr Ionisierungsvermögen (I). Es gelten folgende relative Beziehungen:

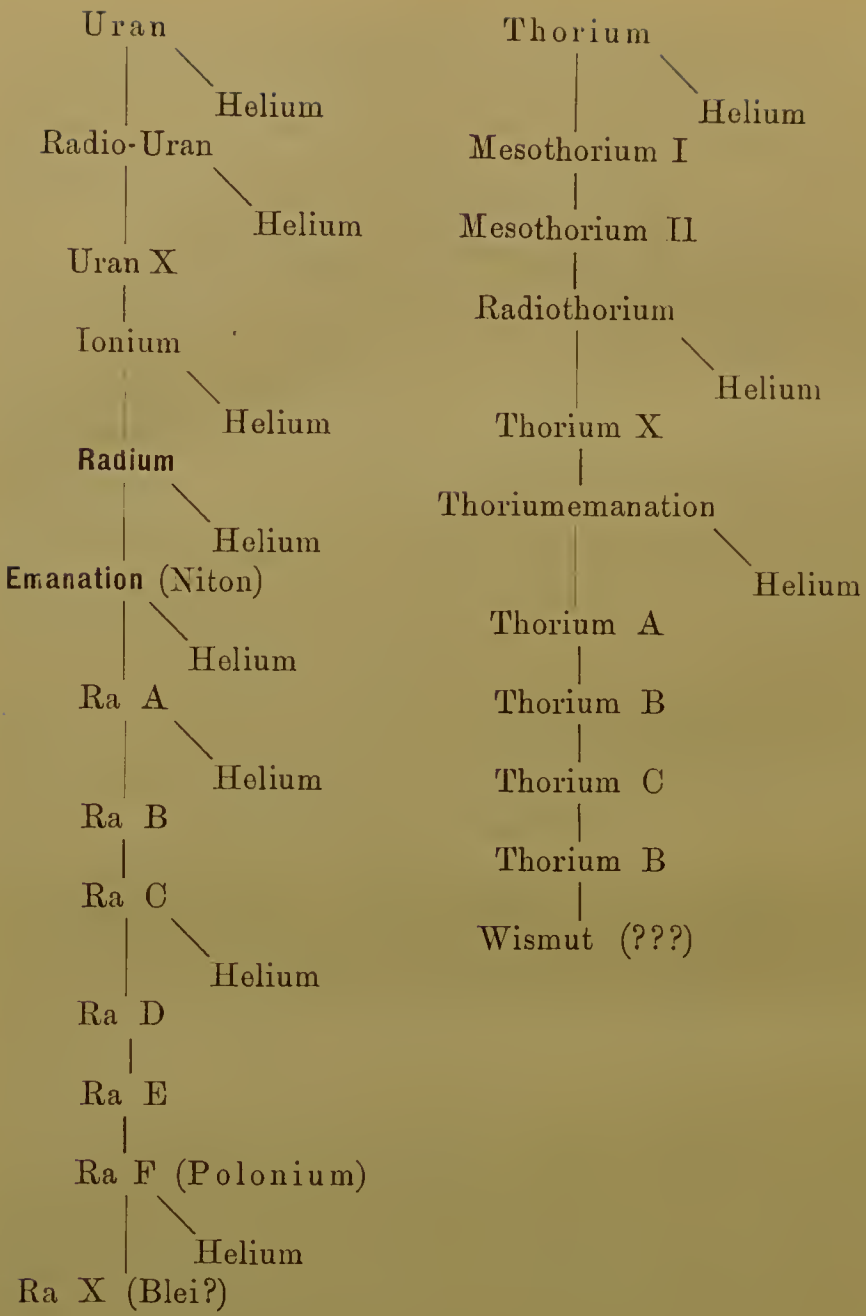
Strahlenart	P	A	I	Ähnlichkeit mit
α	1	gering	10000	Kanalstrahlen
β	100	sehr stark	100	Kathodenstrahlen
γ	10000	keine	1	Röntgenstrahlen

Die Strahlen beschleunigen die Kristallisation verschiedener Körper, z. B. Schwefel; erzeugen Fluoreszenz, z. B. bei Erdalkalimetallsulfiden, Diamant (Prüfung auf Echtheit); färben Glas violett bis schwarz; verwandeln weißen Phosphor in roten; ozonisieren die Luft; zersetzen Kohlendioxyd unter Bildung von CO usw.

Die α-Strahlen sind nichts anderes als elektrisch (positiv) geladene Heliumatome, die nach Abgabe dieser Ladung in reines Helium übergehen, das bei den

meisten radioaktiven Verwandlungen entsteht (S. 119). Die β-Strahlen dagegen sind freie negative Elektronen, wie die Kathodenstrahlen, von der Masse = $^1/_{2000}$ des H-Atoms und einer fast dem Lichte gleichkommenden Geschwindigkeit. α-Strahlen (Helium) werden nicht von allen aktiven Stoffen abgegeben (s. d. Tabelle).

Die Untersuchung dieser Stoffe nahm ihren Ausgang mit der Entdeckung der Strahlenwirkung des Uran durch Henri Becquerel. Hier folgte dann die großartigste Entdeckung auf diesem Gebiete, nämlich die Auffindung des Radium in der Uranpechblende und seine Reindarstellung durch Frau Curie und späterhin die Auffindung der Radioelemente aus der Gruppe des Thorium. Heute sind bereits ca. 30 radioaktive Stoffe bekannt, die in höchst auffallenden genetischen Beziehungen zueinander stehen, und, wie es scheint, im wesentlichen nur zwei Gruppen angehören, nämlich der Uran-Radiumgruppe einerseits und der Gruppe des Thoriums andererseits. Diese Aufsehen erregenden Funde, die kaum anders zu erklären sind als durch die zuerst von Rutherford aufgestellte Theorie des Zerfalles der Atome der radioaktiven Elemente in kleinere Atome unter gleichzeitiger Abspaltung von Helium und elektrischer Energie, zeigen, daß sich die eine Gruppe der radioaktiven Elemente von dem als Urstoff anzusehenden Uran ableitet, während die andere Reihe sich in ganz analoger Weise vom Thorium ableitet. Weiter hat sich ergeben, daß diese Zwischenstoffe eine ganz außerordentlich verschiedene Lebensdauer haben, die zwischen wenigen Sekunden und vielen Millionen Jahren schwanken kann (s. u.). Als letztes Umwandlungsprodukt der Uranreihe entstehen schließlich zwei inaktive Stoffe, einerseits das Helium (S. 119) und andererseits das sogenannte Radium X, das wahrscheinlich nichts anderes darstellt als gewöhnliches inaktives Blei. Die Reihe des Radiums resp. Thoriums läßt sich folgendermaßen wiedergeben:



Unter diesen vielen Zwischenstufen, die durch ihre Art der Strahlung, Lebensdauer usw. charakterisiert sind, ist neben dem Radium (S. 174) am interessantesten das aus ihm zunächst entstehende aktive Gas, die

„Emanation“. Nach dem Vorschlage von R. W. Gray und Ramsay als Niton (Nt) bezeichnet, Atomgewicht 222,4. Nt aktiviert alle Körper, mit denen es in Berührung kommt, vorübergehend, „induziert“ sie. Gehorcht wie alle Gase den Gasgesetzen; ähnelt auch in seinem Spektrum den Edelgasen, geht mit keinem anderen Element Verbindungen ein.

Das Polonium war von Frau Curie schon als radioaktives Element isoliert, ehe es als Abkömmling des Radiums erkannt wurde.

Die Uranerze enthalten anscheinend noch ein zweites Radioelement, das Aktinium, das ein eigene Reihe (Radioaktinium, Aktinium X, Aktiniumemanation usw.) bildet. Die Thoriumemanation ist ebenfalls den Edelgasen zugehörig.

Da sich die Geschwindigkeit der Heliumbildung feststellen läßt (für Uran pro g und Jahr ca. $3 \times 10^{-8} cm^3$), so läßt sich aus dem Heliumgehalt der Gesteine ihr geologisches Alter schätzungsweise berechnen. So kommt man für die archaische Zeit auf ca. 1 Milliarde Jahre.

Sehr interessant ist die Beziehung zwischen der Abgabe von Helium und den Atomgewichten. He ist $= 4$. Vom Uran gehen 3×4 ab, ehe Radium gebildet ist (s. Tabelle). Atomgewicht des U $= 238$; $- 12 = 226$, dem Atomgewicht des Ra. Weitere Abgabe von 5×4 bis zum Radium X führt zu $206 =$ Blei!

In anderen Gruppen ist Radioaktivität bisher nicht gefunden worden; nur Kalium besitzt noch eine äußerst geringe Aktivität.

Die Lebensdauer dieser radioaktiven Stoffe ist, wie erwähnt, sehr verschieden. Man mißt sie durch Angabe ihrer sogenannten „Halbwertzeit“, die ausdrückt, in welcher Zeit die Hälfte dieses Stoffes in den nächsten in der Reihe folgenden Stoff zerfallen ist. Diese Halbwertzeit beträgt nun z. B. beim Thorium nicht weniger als 5 Milliarden Jahre, bei Ionium noch 20000 Jahre, beim Radium nur noch ca. 2000 Jahre, beim Polonium 136 Tage, bei der

Emanation noch nicht 4, während eine Reihe der anderen Zwischenstoffe schon in wenigen Minuten ihrem Zerfall entgegengeht. Noch größer sind die Unterschiede der Thoriumreihe, wo das Thorium selbst eine Halbwertzeit von 10 Milliarden Jahren, das Mesothorium von etwa 5 Jahren, während Thorium X in noch nicht 4 Tagen und die Emanation bereits in 53 Sekunden ihre Halbwertzeit erreicht.

Sämtliche radioaktiven Substanzen haben eine ganz außerordentliche Wirksamkeit auf lebende Zellen. Während ihre Strahlen in äußerst geringen Mengen anscheinend einen belebenden Einfluß auf die Prozesse in den Zellen ausüben, sind schon sehr geringe Mengen schwer schädlich. Immerhin scheint es gelungen zu sein, die energischen Wirkungen dieser Strahlen zu Heilzwecken in ganz bestimmter Richtung auszunutzen. Die Radiotherapie, zu der man Radiumsalze, die Emanation, sowie einige Angehörige der Thoriumreihe benutzt, spielt in der modernen Therapie eine große Rolle, und besonders erweckt die anscheinend elektive Wirkung der radioaktiven Substanzen auf die Zellen bösartiger Geschwülste augenblicklich sehr großes Interesse.

Spektralanalyse.

Eine ganz eigenartige Methode der Untersuchung und des Nachweises von Elementen wurde im Jahre 1859 von R. Bunsen und G. Kirchhoff in die Wissenschaft eingeführt, die Spektralanalyse.

Das weiße Licht wird bekanntlich durch ein Prisma in ein kontinuierliches Farbenband, das Spektrum, zerlegt, dessen Farben von violett über blau, grün, gelb, orange in rot übergehen. Außer den sichtbaren farbigen Strahlen gibt es dann noch ultraviolette und infrarote Strahlen. Analog verhält sich das Licht, das glühende feste Körper, z. B. glühende Metalle, Kalk usw. ausstrahlen. Dagegen besteht das Spektrum glühender Gase aus einzelnen Linien, die für jedes Element bestimmt charakterisiert

sind und stets Licht von derselben Wellenlänge aussenden. So sind für das Spektrum des Natriumdampfes zwei gelbe Linien, für das des Kaliums eine rote und eine blaue Linie charakteristisch usw. Wenn man also die Spektra von Gasen untersucht, so kann man durch die bestimmten Linien bestimmte Elemente erkennen. Dazu dient der Spektralapparat, dessen wesentlichster Bestandteil das lichtbrechende Prisma ist, welches das von den glühenden Gasen ausgehende Licht auf eine Skala projiziert, wo man die Linien durch ein kleines, am Apparat befindliches Fernrohr beobachtet.

Oft genügt zur Erzielung von glühendem Gas die Einführung der zu untersuchenden Substanz in die Bunsenflamme. Bei schwerer flüchtigen Stoffen läßt man den elektrischen Funken zwischen Elektroden aus dem zu untersuchenden Stoff durchschlagen; so kann man z. B. das Spektrum des Goldes usw. bestimmen. Die elementaren Gase werden in Geißlerschen Röhren durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebracht und geben so ihr Spektrum.

Die Spektralanalyse hat schon mehrfach zur Entdeckung neuer Elemente geführt: Bunsen selbst entdeckte das Rubidium und Caesium (charakterisiert durch eine sehr helle rote resp. blaue Linie); ferner wurde so das Gallium, Germanium u. a. entdeckt, sowie das Helium.

Sie dient jetzt auch als sehr wichtiges Hilfsmittel der Astronomie, nicht nur für die Bestimmung von Elementen auf fernen Fixsternen[1]), sondern sie ist sogar für die messende Astronomie dienstbar geworden, die aus den Verschiebungen der Spektrallinien von Fixsternen ihre Bewegungen auf uns zu oder von uns weg zu berechnen gelernt hat.

---

[1]) Mit Hilfe der Frauenhoferschen Linien, s. in den Lehrbüchern der Physik.

Geschichtlicher Rückblick.

Den Völkern des Altertums waren nur sieben Metalle bekannt: Eisen, Blei, Zinn, Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber; ferner kannten sie allerdings den Schwefel und einige andere chemische Stoffe. Im Laufe des Mittelalters waren es zunächst die Araber, die die Chemie pflegten, namentlich Geber. Ihnen gelang die Darstellung der Schwefelsäure, des Alkohols usw. Weiterhin entwickelten sich im wesentlichen zwei Richtungen der angewandten Chemie, die Alchymisten, die chemische Studien in der Hoffnung trieben, aus unedlem Material Gold zu erzeugen, und die Iatrochemiker, die die Chemie der Heilkunst dienstbar machten. Der Alchymistik verdankt die Chemie u. a. die Entdeckung des Phosphors. Unter den Iatrochemikern ragte Paracelsus um die Mitte des sechzehnten Jahrhunderts hervor, namentlich durch seine Arbeiten über das kürzlich entdeckte Antimon. Zur selbständigen Wissenschaft erhob die Chemie R. Boyle. Mit ihm beginnt die Zeit der Gasuntersuchungen, die zu der Entdeckung des Sauerstoffs, der Kohlensäure, des Wasserstoffs usw. führten. Hier sind besonders Priestley und Cavendish zu nennen. Mit A. L. Lavoisiers klassischen Arbeiten über das Wasser und die Bedeutung des Sauerstoffes für Verbrennung und Atmung beginnt die moderne Chemie, die quantitative Forschung. J. Dalton (1808) begründet die Atomtheorie, J. J. Berzelius schafft die quantitative Analyse und bestimmt von vielen Elementen die Atomgewichte. Dazu werden zahlreiche neue Elemente entdeckt. Die organische Chemie beginnt sich zu entwickeln: M. E. Chevreul klärt die Konstitution der Fette auf; Fr. Wöhlers Harnstoffsynthese schafft neue Bahnen für die Synthese der Kohlenstoffverbindungen; die Substitutionstheorie die Grundlagen dafür. Die Benzolderivate werden bekannt. Farbstoffe von großem technischen Werte, wie Fuchsin, entdeckt das schöpferische Genie A. W. von Hofmanns,

nicht minder wichtige liefern die von P. Grieß entdeckten Diazokörper; es beginnt der Aufbau der komplizierten Pflanzen- und Tierstoffe: C. Graebe und C. Liebermann stellen den Farbstoff des Krapps (Alizarin), Ad. v. Baeyer den Indigo, E. Fischer Zucker und Harnsäure synthetisch her. Unterdessen hatten D. Mendelejeff und Lothar Meyer die anorganische Chemie durch ihr periodisches System ebenfalls auf neue Fundamente gestellt. Ende der siebziger Jahre beginnt dann mit den klassischen Arbeiten von Sv. Arrhenius, J. H. van't Hoff, Wi. Ostwald und W. Nernst das gewaltige Aufblühen der theoretischen oder physikalischen Chemie, welche die Gesetze der chemischen Reaktionen und die dabei vor sich gehenden Energieumsetzungen in neues Licht gerückt hat. Aus neuester Zeit sind besonders die Entdeckungen neuer Elemente in der atmosphärischen Luft durch J. W. S. Rayleigh und W. Ramsay hervorzuheben, sowie Emil Fischers Arbeiten über die Konstitution der Eiweißstoffe, sowie endlich die Auffindung der Radioaktivität durch H. Becquerel und das Ehepaar P. und S. Curie, deren theoretische Folgen noch gar nicht abzusehen sind, und sogar nach Ramsays Versuchen an eine Umwandlung einiger Elemente ineinander denken lassen. Daneben hat sich unter dem Einfluß der wissenschaftlichen Forschung die chemische Industrie zu ungemeiner Blüte entfaltet. Von älteren Zweigen der anorganischen Industrie sei nur an die Sodaverfahren, die Hüttenchemie erinnert. In jüngster Zeit sind die wichtigsten Ergebnisse die Verflüssigung der Gase, der Ausbau der elektrolytischen Abscheidungsmethoden, die Schwefelsäurebereitung im Kontaktverfahren, und zuletzt die Nutzbarmachung des Luftstickstoffes durch Überführung in Salpetersäure resp. Ammoniak (F. Haber). Die organische Technik, die vor allem in der Herstellung von Heilmitteln und Farbstoffen ihre Triumphe feiert, wird in dem Grundriß der Organ. Chemie Erwähnung finden.

Anhang: Die wichtigsten Maßeinheiten.

I. Absolutes Maßsystem[1]). (Centimeter- Gramm- Sekundensystem. CGS-System.)

		Dimension
Einheit der Masse: das Gramm (g), der Länge das Centimeter (cm), der Zeit die Sekunde (sec).		
Einheit der Geschwindigkeit $\frac{1\text{ cm}}{\text{sec}}$	Cel	$[CS^{-1}]$
Einheit der Kraft, erteilt einem g nach einer Sec. die Geschwindigkeit „eins“[2]) $\frac{\text{cm} \cdot \text{g}}{\text{sec}^2}$	Dyne	$[CGS^{-2}]$
Einheit der Arbeit, Verschiebung von 1 g gegen die Kraft 1 Dyne um 1 cm.	Erg	$[C^2GS^{-2}]$
Einheit des Effektes, Arbeitsleistung von 1 Erg pro sec.	Erg/Sec	$[C^2GS^{-3}]$
Abgeleitete Einheiten der Arbeit und der Energie		
1 Meterkilogramm $= 1000 \times 100 \times 981$ Erg $= 9{,}81 \times 10^7$ Erg	mkg	
Eine Literatmosphäre, Arbeit der Ausdehnung eines Gases um 1 Liter bei 760 mm $= 1000 \cdot 76 \cdot 13{,}6 \cdot 981 = 1{,}01 \times 10^9$ Erg $= 10{,}33$ mkg $= 24{,}1$ cal. (13.6 = Gewicht von 1 cm ^{3}Hg)		
1 (kleine) Calorie $= 0{,}427$ mkg $= 4{,}19 \times 10^7$ Erg (Einheit der Wärmeenergie, in Arbeit umgerechnet)	cal	$[C^2GS^{-2}]$
1 Joule, Wattsekunde, Einheit der elektrischen Energie, Volt $\times$ Coulomb, $= 10^7$ Erg (1 J $= 0{,}102$ mkg $= 0{,}2386$ cal)	J	
1 Kilowattstunde $= 3600 \times 1000$ Joule $= 3{,}6 \times 10^{13}$ Erg	kWh	
Abgeleitete Einheiten des Effektes		
1 Pferdekraft $= 75$ mkg/sec $= 75 \times 9{,}81 \times 10^7 = 7{,}35 \times 10^9$ Erg/Sec	PS	
1 Watt $= 1$ Joule/sec $= 1$ Volt$\times$Ampère $= 10^7$ Erg/Sec	W	$[C^2GS^{-3}]$
1 Kilowatt $= 1{,}36$ PS $= 102$ mkg/sec $= 10^{10}$ Erg/Sec	kW	

[1]) Alle Maße werden durch Vorsetzen bestimmter Buchstaben vervielfältigt oder geteilt: M = 1 Million, K = 1000, h = 100, d = $^1/_{10}$, c = $^1/_{100}$, m = $^1/_{1000}$, μ = ^{1}/Million.

[2]) Da die Beschleunigung durch die Schwerkraft der Erde in mittleren Breiten in einer sec. die Geschwindigkeit 981 cm erteilt, so ist auf der Erde das Gewicht der Masseneinheit (1 g) = 981 Dynen, also die Arbeit 1 cm · g = 981 Erg; andererseits ist eine Dyne = 1,02 mg, und 1 Erg = 1,02 cm · mg. 10^8 Dynen nennt man auch 1 Vis (v), gleich 102 kg; ein Vismeter wäre dann 10^{10} Erg = 1 Kilojoule.

2. Elektrische Einheiten.

Einheit der Stromstärke ist das Ampère. Es ist diejenige Stromstärke, die bei der elektromotorischen Kraft (E) von 1 Volt und dem Widerstand 1 Ohm (Ø) durch einen Leiter fließt. Bestimmt dadurch, daß sie per Sekunde 1,118 mg Silber abscheidet. Ein Ampère ist gleich $^1/_{10}$ der Einheit der Stromstärke des CGS-Systems[1]).

Einheit der Elektrizitätsmenge ist das Coulomb, die Menge, die ein Ampère per sec. transportiert: Ampère = Coulomb/Sec.

1 Ohm ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge. In dieser entwickelt der Strom von 1 Ampère 10^7 Erg = 1 Joule Arbeit resp. 0,24 cal. Wärme (s. o.).

Das Volt ist diejenige Spannung, bei der der Widerstand 1 Ohm ein Ampère Strom hindurchläßt. Bei 1 Volt leistet also der Strom 1 Ampère die Arbeit von 1 Joule per Sekunde = 1 Watt. Folglich ist das Volt $= \frac{\text{Watt}}{\text{Ampère}}$ $\frac{10^7}{10^{-1}} = 10^8$ CGS.

Ein Faraday (F) ist die elektrische Ladung eines Grammäquivalents eines Ions = 96540 Coulombs (S. 54) für O = 16.

3. Sonstige wichtige Einheiten.

T = absolute Temperatur, d. h. von — 273°, dem absoluten Nullpunkt gerechnet.

t = Temperatur vom Eispunkt des Wassers (0°) an gerechnet, also z. B. T = 293° = t = 20°.

---

[1]) Die Einheit der Stromstärke im C-G-S-System ist dadurch bestimmt, daß der Strom 1 im Mittelpunkt eines Drahtkreises von 1 cm Radius ein magnetisches Feld von der Stärke $2 \cdot \pi$ erzeugt (elektromagnetische Einheit). Das Ampère ist willkürlich = $^1/_{10}$ davon gesetzt und erst später empirisch in der obenerwähnten Weise festgelegt.

cal = Wärmeeinheit oder kleine Calorie, entsprechend der Wärmemenge, die nötig ist, um ein g Wasser von 15° um 1° zu erwärmen.

Kal = große Calorie; das Tausendfache der kleinen Calorie.

R ist die „Gaskonstante" der Formel $pv = RT$. (S. 20). Der Zahlenwert von R wird meist in „Literatmosphären" ausgedrückt, da man das Vol. der Gase in Litern, den Druck in einer Atmosphäre = 760 mm Quecksilber pro cm^2 auszudrücken pflegt. Dann ist $R = \frac{22{,}4}{273} = 0{,}082$, da jedes Gas bei 0° und 760 mm den Raum von 22,4 Liter pro Mol einnimmt (S. 28). Rechnet man R in absolute Maße um, so wird $R = 0{,}082 \times 1{,}01 \times 10^9$ Erg $= 8{,}3 \times 10^7$ Erg. Um R in cal auszudrücken, muß man durch den Erg-Wert der cal (s. o.) dividieren und erhält so R = 1,985 cal.

Namen-Verzeichnis.

Algarotus 137.
Arrhenius 53, 54, 63, 229.
Auer von Welsbach 149, 196.
Avogadro 25.

von **B**aeyer 229.
Balard 99.
Becquerel 174, 223, 229.
Berthelot 36, 44, 69.
Berzelius 107, 228.
Boltzmann 12.
Birkeland 124.
Boyle-Mariotte 19, 228.
Brand 127.
Bunsen, R. 166, 226.

Cavendish, Ch. 94, 107, 120, 228.
Charles 96.
Chevreul, M. E. 228.
Clausius 13.
Cleve, P. Th. 120.
Courtois 100.
Curie 174, 223, 225, 229.

Daguerre, L. 187.
Dalton, G. 17, 228.
Davy, H. 98, 157, 162.
Dulong 29.

Engel-Precht 165.
Eyde 124.

Fabricius, G. 187.
Faraday 80.
Fischer, Emil 229.
Frankland 119.

Gay-Lussac 19.
Graebe, C. 229.
Graham 147.
Grieß, P. 229.
Guldberg 39.

Haber, F. 122, 167, 229.
von Helmholtz 2, 10.
Hittorf, Wi. 54.
van't Hoff 43, 62, 72, 229.
von Hofmann, A. W. 228.

Janssen, P. J. C. 119.
Joule 2.

Kamerlingh Onnes, H. 120.
Kirchhoff, G. 166, 226.
Kunckel 127.

Lavoisier, A. L. 16, 94, 104, 107, 118, 228.
Liebermann C. 229.
von Liebig J. 133.
Lockyer, J N. 91, 119.

Maddox 188.
van Marum, M. 106.
Mayer, J. R. 2.
Mendelejeff, D. 91, 211, 229.
Meyer, Lothar 91, 229.
Moissan 97, 138, 149.
Montgolfier, Gebrüder 96.

Nernst, W. 70, 229.

Ostwald, Wi. 53, 229.

Palmieri, L. 119.
Paracelsus 228.
Petit 29.
Pilâtre de Rozier 96.
Priestley 104, 228.
Proust 16.

Ramsay, Wi. 91, 119, 120, 229.
Rayleigh, J. W. 120, 229.
Rutherford, 118.

Scheele 98, 104.
Schönbein, Chr. F. 106.
Scott Archer 188.
Soddy, F. 120.
Swarts 11.

Thénard 109.
Thiele, J. 123.
Travers, M. W. 120.

Waage 39.
van der Waals 20.
Willstätter 175.
Winkler, Cl. 211.
Wöhler, Fr. 228.
Wollaston 17.

Sach-Verzeichnis.

Abraumsalze 99.
Absolute Temperatur 9.
Absorption 108.
Acetylen 144, 171.
Achat 146.
Adiabatische Vorgänge 9.
Adsorption 139.
Äschinit 196.
Äthylen 143.
Ätzbaryt 173.
Ätzkali 163.
Ätznatron 158.
Affinität 32—40.
— und Gleichgewichtskonstante 44.
— u. maximale Arbeit 35—37.
— u. Reaktionsgeschwindigkeit 42, 45.
— u. Temperatur 43.
— u. Wärmetönung 38, 67.
Aggregatzustand 81.
Akkumulatoren 79, 215.
Aktinium 225.
Alabaster 170.
Alaun 193.
— Chrom- 208.
— Eisen- 202.
—, gebrannter 194.
Alaunschiefer 194.
Alaunstein 194.
Albargin 186.
Alchymisten 228.
Alfenid 183, 203.
Algarotpulver 137.
Algen, Jod in 100.
Alkalimetalle 92, 157.
Alkalisilicat 147.
Allanit 196.
Alpaka 183, 203.
Alumen 193.
Aluminium 191.
Aluminiumbronze 182, 192.
Aluminiumchlorid 192.
Aluminiumhydroxyd 193.
Aluminiumnitride 194.
Aluminiumoxyd 192.
Aluminiumsilicat 194.
Aluminiumsulfat 193.
Amalgam 154, 178.
Amethyst 146.
Ammoniak 121.
Ammonium 167.
Ammoniumamalgam 167.
Ammoniumcarbonat 167.
Ammoniumhydroxyd 122.
Ammoniumverbindungen 167.
amorph 87.
Analyse 15.
Anatas 149.
Anhydride 89.
Anhydrit 170.
Anhydrosäuren 131.
Anilin 142.
Anionen 54.
Anode 54.
Anthracen 142.
Anthracit 139.
Antimon 136.
Antimonfleck 137.
Antimonsäure 137.
Antimonverbindungen 137.
Antimonyl 137.
Antimonylkalium 137.
Antiseptica:
Borsäure 152.
Kaliumchlorat 164.
Kaliumpermanganat 206.
Silberverbindungen 186.
Sublimat 179.
Apatit 170.

Äquivalent-Gewichte 17.
Argandbrenner 145.
Argentan 203.
Argentum 184.
— nitricum 187.
Argon 120.
Arragonit 170.
Arsen 134—136.
Arsenige Säure 135.
Arsenik, weißer 135.
Arsenikblüte 134, 135.
Arsennachweis 134.
Arsen-Nickelglanz 203.
Arsensäureanhydrid 135.
Arsenspiegel 134.
Arsenverbindungen 134—136.
Arsenwasserstoff 134.
Asbest 176.
Atmosphärendruck 119.
Atome 17, 23.
Atomgewicht 18, 27.
—, Bestimmung d. 29.
Atomtheorie 18.
Atomwärme 29, 70.
Atoxyl 136.
Auerstrumpf 149, 150.
Auripigment 134, 135.
Aurisalze 190.
Aurosalze 190.
Aurum 189.
Ausflockung 148.
Avogadrosches Gesetz 25, 63.
Azoimid 123.
Azotobakter 122.

Backpulver 161.
Barium 173.
Bariumhydroxyd 173.
Bariumnitrat 173.
Bariumsulfat 173.
Bariumsuperoxyd 173.
Barytwasser 173.
Basalt 145.
Basen 50, 53.
—, Dissoziationsgrad d. 56.
— und Ionenlehre 55.
—, Stärke d. 56.
Basenrest 51.
Beizen 137, 194, 213.
Bengalisches Grünlicht 173.
— Rotlicht 173.
Benzol 142.
Bergkristall 146.
Berliner Blau 203.
Berthelotsches Prinzip 36, 44, 69, 70, 71, 73.
Beryllium 174.
Bessemerprozeß 200.
Bismutum 217.
— subnitricum 218.
Bittersalz 175.
Blasensteine 176.
Blattgold 188.
Blei 213.
Bleibaum 215.
Bleichmittel 99, 169.
Bleichromat 209.
Bleiglanz 213.
Bleiglas 172.
Bleiglätte 215.
Bleijodid 216.
Bleikammerprozeß 114—116.
Bleilegierungen 215.
Bleisäure 150.
Bleiverbindungen 216.
Bleiweiß 216.
Blenden 109.
Blitzlicht 175, 197.
Blutlaugensalz 164, 202.
Blutstillungsmittel 202.
Bor 151.
Borax 151, 152, 162.
Boraxperle 162.
Borchlorid 151.
Bordelaiser Brühe 184.
Borfluorid 151.
Bornitrit 151.
Borsäure 152.
Borsilikatgläser 152.
Borwasserstoff 151.
Boyle-Mariottesches Gesetz 19.
Brauneisenstein 198, 202.
Braunit 206.
Braunkohle 139, 143.

Braunstein 98, 205, 206.
Brausepulver 161.
Brechweinstein 137.
Brenner, Argand-, Bunsen-, Regenerativ- 145.
Britanniametall 212.
Brom 99.
Bromsilber 100.
Bromsilbergelatineplatten 189.
Bromwasserstoff 103.
Bronzen 182.
Brookit 149.
Bunsenbrenner 144.
Butyrum Antimonii 137.

Cadmium 177.
Cadmiumgelb 177.
Cadmiumsulfid 177.
Caesium 166, 227.
Calcium 168.
Calciumcarbid 171.
Calciumcarbonat 141, 170.
Calciumchlorid 169.
Calciumfluorid 169.
Calciumphosphate 170.
Calciumsilicat 171.
Calciumsulfat 170.
Calciumverbindungen 168, 169.
Calomel 179.
Calorimetrie 65.
Canadium 218.
Carbonate 155.
Carborundum 146.
Carnallit 163, 175.
Carosche Säure 112.
Cassius' Goldpurpur 190.
Celtium 196.
Cement 169.
Cer 149, 196.
Cereisen 197.
Cerit 149.
Cersalze 150.
Chalcedon 146.
Chilisalpeter 100, 125, 157, 161, 164.
—, Jod im 100.
Chlor 98.
Chlorammonium 122, 167.
Chlorchromsäure 209.
Chlorkalk 99, 169.
Chlorknallgas 99.
Chlornatrium 98, 158.
Chlorophyll, Magnesium im 175.
Chloroplatinate 221.
Chlorsäure 104.
Chlorsaures Kalium 164.
Chlorsilber 99, 186.
Chlorstickstoff 123.
Chlorverbindungen 103, 104.
Chlorwasser 99.
Chlorwasserstoff 21, 102.
Chrom 92, 150, 207.
Chromalaun 208.
Chromatschmelze 209.
Chrombleierz 207.
Chromeisenstein 207.
Chromgelatine 209.
Chromgelb 209.
Chromgerbung 209.
Chromnickelstahl 209.
Chromsäure 208.
Chromverbindungen 208, 209.
Chrysopras 146.
Cleveït 120.
Coelestin 172.
Crownglas 172.
Cuprammoniumverbindungen 184.
Cupriverbindungen 184.
Cuproverbindungen 183.
Cyandoppelsalze 169.
Cyankalium 164.
Cystin 109.

Daguerrotypie 187.
Daniell-Element 78.
Dermatol 218.
Desaggregationstheorie 120.
Desinfektion 99.
Desinfektionsmittel:
Borax 152, 162.
Borsäure 152.
Brom 100.
Chlor 99, 169.

Desinfektionsmittel:
Chlorkalk 169.
Kalium chloratum 164.
Wasserstoffsuperoxyd 108.
Destillation 107.
Diachylonpflaster 215.
Dialysator 147.
Diamant 138.
Diatomeen, Kieselsäure in 146.
Dibromindigo 99.
Diffusion 62, 95.
Dimorphismus 86.
Dinatriumphosphat 132.
Dinatriumpyroantimoniat 162.
Dissoziation, elektrolytische 53, 60, 63.
Dithionsäure 112.
Döbereinersche Zündmaschine 96.
Dolomit 138, 141, 170, 175, 176.
Doppelspat 170.
Druck, Atmosphären- 119.
—, osmot. 62.
Drummondsches Kalklicht 96.
Düngemittel:
Ammoniak 121.
Ammoniumsulfat 167.
Chilisalpeter 161.
Kali 163.
Phosphate 133.
Superphosphat 170.
Thomasschlacke 200.
Dulong-Petitsches Gesetz 29.
Dynamit 147.
Dysprosium 196.

Eau de Javelle 164.
Ebullioskopie 63.
Edelgase 119.
Edelmetalle 154.
Edelrost 184.
Einbasische Säuren 52.
Eisen 197.
Eisenalaun 202.
Eisenchlorid 202.
Eisendarstellung 198—201.
Eisenkies 198.
Eisenoxalat 198.
Eisenoxyd 202.
Eisenoxydhydrat 202.
Eisenoxydul 201.
Eisenoxydulhydrat 201.
Eisenoxyduloxyd 202.
Eisensaures Kalium 202.
Eisenvitriol 201.
Elektrochemie 74.
Elektrolyte 53.
—, Leitfähigkeit der 59, 60.
Elektrolytische Dissoziation 53, 60, 63.
Elektron 55.
Elektronen 222.
Elektronmetall 175.
Element, Daniell- 78.
— galvanisches 75.
Elemente 16.
—, Atomgewicht d. 27.
—, radioaktive 222—226.
—, Symbole d. 16, 23.
—, Verbindungsgewichte d. 17.
Email 149.
Emanation 225.
Endothermische Reaktionen 37, 73.
Energie:
Bewegungs- 3. — chemische 3, 35. — elektrische 3. — Erhaltung d. 1, 2. — freie u. gebundene 11. — Umwandlung 75—80.
Entropie 13.
Entwässerungsmittel 169.
Entwickler 188.
Eosin 100.
Erbium 196.
Erdmetalle 167.
Europium 196.
Euxenit 196.
Exothermische Reaktionen 37.
Exsikkatoren 169.

Farad, Maßeinheit 80.
Farbstoffe, Steinkohlenteer- 142.
Fayence 195.

Feingehalt 186, 190.
Feldspat 162.
Fermente als Katalysatoren 48.
Fernphotographie, Selen b. 117.
Ferriverbindungen 202.
Ferroverbindungen 201.
Ferrum sesquichloratum 202.
Feuerstein 146.
Filtrierkohle 138.
Fixiersalz 159.
Flamme 143, 144.
Fleckenwasser 169.
Flemmingsche Lösung 220.
Flintglas 172.
Fluor 97—99.
Fluorcalcium 97.
Fluorwasserstoff 101.
Flüssigkeiten, Stromleitung i. 58.
Flußeisen 200
Flußsäure 101.
Flußspat 97, 101, 168, 169.
Foraminiferen 170.
Formeln, chemische 16, 32.
Frauenhofersche Linien 227.
Frischprozeß 199.
Fumarolen 152.

Gadolinium 196.
Gallium 195, 227.
Galmei 176.
Galvanisches Element 75.
Galvanoplastik 164.
Garnierit 203.
Gase, Edel- 119.
—, Molekulargewicht der 27, 128.
—, permanente 81.
—, spezifische Wärme d. 68.
—, Zustandsgleichung d. 20.
Gasgesetze 19, 25, 61.
Gaskohle 139.
Gasverflüssigung 229.
Gaswässer 142.
Gay-Lussacsches Gesetz 19.
Geißlersche Röhren 227.
Gelbguß 183.
Generatorgas 140.
Germanium 211, 227.
Gesetz von Boyle-Mariotte 19.
— von Dulong-Petit 29.
— „ Gay-Lussac 19.
— „ Guldberg u. Waage 34, 39, 40.
— der konstanten und multiplen Proportionen 17, 18.
Gips 168, 170.
Glanze 109.
Glanzkobalt 204.
Glas 146, 171.
Glasätzung 102.
Glasur 195.
Glaubersalz 159.
Gleichgewicht, bewegliches 43.
—, chemisches 38, 39, 40, 44.
—, Prinzip des beweglichen 72.
— u. Temperatur 43.
Gleichgewichtskonstante u. Affinität 40, 44.
Gleichungen, chem. 32—34.
Glimmer 162.
Glühkörper 149.
Glühlampen 138.
Gneis 145.
Gold 189.
Goldchlorid 190.
Goldchlorür 190.
Goldcyanid-Cyankalium 190.
Goldhydroxyd 190.
Goldjodür 190.
Goldsäure 190.
Goldpurpur 190.
Gradierhäuser 158.
Granit 145.
Graphit 138.
Graue Salbe 178.
Grauspießglanzerz 136.
Grubengas 143.
Guano 175.
Gußeisen 199.

Haemoglobin, Eisen im 198.
Halogene 90, 96—104.
—, Arsen- 135.
Hammerschlag 201.
Hausmannit 206.
Helium 119, 222.

Hepar sulfuris 166.
Heterogene Systeme 45.
Hexagonale Kristalle 85.
Hexathionsäure 112.
Hirschhornsalz 167.
Hochofenprozeß 198.
Höllenstein 187.
van't Hoffsche Regel 43.
Holmium 196.
Holzkohle 139.
Homogene Systeme 45.
Hornblende 176.
Hornsilber 186.
Hydrargyrum 177.
—, bichloratum 179.
—, praecipitatum 180.
Hydrate 106.
Hydrazin 121, 123.
Hydrogenium 94—96.
Hydrolith 168.
Hydroperoxyd 109.
Hydroschweflige Säure 112, 113.
Hydroxylamin 123.
Hydroxyle 51.

Indium 195.
Infusorienerde 146.
Invar 203.
Ionen 48, 54, 55.
— -Reibung 60.
—, Wanderungsgeschwindigkeit der 60.
Ionenreaktion 41, 56.
Iridium 220.
Isomorphismus 87.
Isothermische Reaktionen 9, 37.

Jenaer Glas 172.
Jod 100.
Jodnatrium 159.
Jodreaktion 101.
Jodstickstoff 123.
Jodwasserstoff 103.

Kainit 175.
Kali chloricum 164.
Kaliglas 172.
Kalilager 163.
Kalilauge 163.
Kalisalpeter 161.
Kalium 162—166.
—, eisensaures 202.
Kalium causticum 163.
Kaliumaluminat 193.
Kaliumantimonyltartrat 137.
Kaliumbichromat 208.
Kaliumchromat 208.
Kaliumferricyanid 203.
Kaliumferrocyanid 202.
Kaliumhydroxyd 163.
Kaliummetawolframat 210.
Kaliumpermanganat 206.
Kaliumsilicat 145.
Kaliumsulfit 113.
Kaliumverbindungen 162—166.
Kaliwasserglas 166.
Kalk 141, 168.
—, gelöschter 168.
Kalklicht 96.
Kalkmilch 168.
Kalkspat 170, 171.
Kalkstein 168.
Kalkwasser 168.
Kaolin 195.
Karat 190.
Kasein, Phosphorsäure i. 132.
Katalase 109.
Katalyse 48.
Katalysatoren 48.
Kathode 54.
Kationen 54.
Kelp 159.
—, Jod i. 100.
Kesselstein 171.
Kienruß 139.
Kiese 109.
Kieselfluorwasserstoffsäure 146.
Kieselgur 146.
Kieselsäure 139, 145, 147.
Kieselsäureanhydrid 146.
Kieselschwämme 147.
Kieselsinter 146.
Kippscher Apparat 95.
Knallgas 96.

Knallgasgebläse 96.
Knallgold 191.
Knallquecksilber 180.
Knochen, Phosphor i. 127.
Knochenkohle 139.
Kobalt 204.
Kobaltverbindungen 204.
Kochsalz 98, 157, 158.
— Denaturierung d. 202.
Königswasser 98, 126.
Kohle, amorphe 138, 139.
Kohlendioxyd 141.
Kohlenoxyd 140.
Kohlenoxysulfid 142.
Kohlensäure 141, 142.
Kohlenstoff 138.
Kohlensuboxyd 140.
Koks 139.
Kollargol 185.
Kolloide 147, 148.
Konstantan 203.
Kontaktverfahren b. Schwefelsäurefabrikation 114.
Korund 191.
Kreide 168, 170, 171.
Kristallachsen 84.
Kristalle 83.
—, flüssige 83.
Kristallglas 172.
Kristalloide 147.
Kristallsysteme 84.
Kritische Temperatur 82.
Kryolith 97, 157, 161.
Kryoskopie 63.
Krypton 121.
Kupellation 185.
Kupfer 181.
Kupferglanz 183.
Kupferkies 181.
Kupferverbindungen 183, 184.
Kupfervitriol 184.

Lachgas 124.
Lackmuspapier 50.
Lanthan 150, 196.
Lapis lazuli 195.
Lasur 184.
Lasurstein 181.
Latente Wärme 76.
Leblancscher Sodaproceß 160.
Lecithin, Phosphorsäure i. 132.
Legierungen 153.
—, Kupfer- 182.
Lehm 202.
Leitfähigkeit, molekulare 59.
Lepidolith 157.
Letternmetall 215.
Leuchtgas 142.
Liquor Fowleri 135.
Lithionglimmer 157.
Lithium 157.
Lithiumcarbonat 157.
Lithiumchlorid 157.
Lösungen 45.
—, Theorie d. 61.
Lösungswärme 66.
Löten 152.
Lötmetall 212.
Luftdruck·119.
Luft, Zusammensetzung d. 118.
Luftballon, Füllung d. 96.
Lugolsche Lösung 101, 163.
Lutetium 196.

Magnalium 175, 192.
Magnesia usta 175.
Magnesit 175, 176.
Magnesium 175.
Magnesiumverbindungen 175, 176.
Magneteisenstein 198, 202.
Magnetismus 201.
Malachit 181, 184.
Mangan 205.
Manganin 203.
Manganit 205.
Mangansuperoxyd als Oxydationsmittel 98.
Manganverbindungen 206.
Marienglas 170.
Marmor 168, 170.
Marshscher Apparat 135.
Masse, Konstanz d. 1.
Massenwirkungsgesetz 34, 39, 40.

Maßeinheiten 230.
Materie, Erhaltung d. 1.
Mauersalpeter 170.
Meerschaum 176.
Meerwasser 108.
—, Halogene i. 99, 100.
Mennige 216.
Mercuriverbindungen 180.
Mercuroverbindungen 179.
Mesothorium 226.
Messing 183.
Metakieselsäure 147, 184.
Metalle 90.
Metalloïde 90.
Metallsalze, Löslichkeit d. 156.
Metaphosphorsäure 131, 133.
Metarsensäure 135.
Meteorsteine 197.
Methan 144.
Mineralwasser 108.
Mischung 14.
Mißpickel 134.
Mörtel 146, 168.
Mol 20.
Moleküle 22.
Molekularformel 23.
Molekulargewicht 28.
Molekulartheorie 18.
Molybdän 209.
Molybdänglanz 209.
Molybdäntrioxyd 209.
Monazit 149, 196.
Mondprozeß 204.
Monokline Kristalle 85.
Monomolekulare Reaktionen 38.
Mononatriumphosphat 132.
Monopersulfosäure 112.
Multiple Proportionen, Gesetz d. 33.
Musivgold 213.

Naphthalin 142.
Natrium 157.
Natriumborat 162.
Natriumsilicat 162.
Natriumverbindungen 158—161.
Natronglas 172.
Natronlauge 158.
Natronwasserglas 162.
Neodym 196.
Neon 120.
Nernstlampe 149.
Nernstsches Wärmetheorem 37, 70.
Neusilber 183, 203.
Neutrale Salze 52.
Neutralisationswärme 55, 66.
Nickel 203.
Nickelin 203.
Nickelstahl 203.
Nicolsche Prismen 171.
Niob 138.
Niton 92, 119, 121.
Nitride 118.
Nitrifikation 122, 125.
Nitrite 125.
Nitrogenium 118.
Nordhäuser Vitriol-Öl 116.
Normalmeterstab 220.
Nukleïnsäure, Phosphorsäure i. 132.

Oktaëder 84.
Opal 146.
Orthokieselsäure 147, 148.
Orthophosphorsäure 132.
Osmium 219.
Osmiumsäure 220.
Osmotischer Druck 62.
Oxydation 49, 106.
Ozon 106.

Packfong 183, 203.
Palladium 220.
Palladium-Wasserstoffverbindung 96.
Parkessches Verfahren zur Silbergewinnung 185.
Patina 182, 184.
Pattinsonsches Verfahren zur Silbergewinnung 185.
Pechblende 210.
Pentathionsäure 112.
Perhydrol 109.
Periodisches System 90—93.

Permanentweiß 173.
Pflaster 215.
Phosphonium 129.
Phosphor 127, 128.
Phosphorige Säure 132.
Phosphorit 170.
Phosphoroxychlorid 130.
Phosphorpentachlorid 130.
Phosphorpentasulfid 133.
Phosphorsäure 130, 132.
Phosphorsäureanhydrid 131, 133.
Phosphortrichlorid 130.
Phosphortrisulfid 133.
Phosphorwasserstoff 129.
Photochemie 74.
Photographie 159, 187.
Physiologische Kochsalzlösung 159.
Pinksalz 213.
Platin 221.
Platinchlorid 221.
Platinmohr 221.
Platinschwamm 96, 221.
Platinverbindungen 221.
Plumbum 213.
Polierrot 202.
Polonium 225.
Porphyr 191.
Portland-Zement 169.
Porzellan 195.
Porzellanglasuren 149.
Pottasche 165.
Praseodym 196.
Präzipitat, weißer 180.
Prisma 84.
Proportionen, Gesetz d. konstanten 17.
—, multiple 17, 18.
Protargol 186.
Protojoduretum hydrargyri 179.
Puddelprozeß 199.
Puddelstahl 200.
Pyrit 198, 202.
Pyroarsensäure 135.
Pyrolusit 205.
Pyrophosphorsäure 131, 133.
Pyroschwefelsäure 112, 116.

Quarz 145, 146.
Quecksilber 177.
Quecksilberammonium 167.
Quecksilberchlorid 179.
Quecksilberchlorür 179.
Quecksilberjodid 180.
Quecksilberjodür 179.
Quecksilberoxyd 180.
Quecksilberoxydul 179.
Quecksilbersulfid 180.

Radikal 49.
Radioaktive Elemente 222 bis 226.
Radiotherapie 226.
Radium 174, 120.
Rauchtopas 146.
Reaktion, chemische 24, 34, 38.
—, endothermische 36, 37, 46.
—, exothermische 37.
—, isotherme 37.
— u. maximale Arbeit 36, 37.
— u. Massenwirkungsgesetz 39.
—, monomolekulare 38.
— u. Temperatur 43.
— u. Wärmetönung 36, 44, 65, 73.
Reaktionsbeschleunigung 46.
Reaktionsgeschwindigkeit 39, 45, 47.
— u. Katalyse 48.
— u. Wärme 46.
Reaktionshemmung 45.
Realgar 134, 136.
Reduktion 49.
Regenerativbrenner 145.
Reversibilität 6.
Rheostatin 203.
Rhodium 220.
Rhomboëder 85.
Roheisen 198.
Roses Metall 217.
Rost 201.
Rotbleierz 216.
Roteisenstein 198, 202.
Rotkupfererz 181, 183.
Rubidium 166, 227.

Rubin 191, 193.
Ruß 139, 144.
Ruthenium 219.
Rutil 149.

Säuren 50, 53.
—, Dissoziationsgrad d. 56.
—, u. Ionenlehre 55.
—, Stärke d. 56.
Säurerest 50.
Salmiak 167.
Salmiakgeist 122.
Salpetersäure 125, 126.
—, Darstellung 124.
—, rauchende 126.
Salpetersäureanhydrid 124, 125.
Salpetrige Säure 125.
Salpetrigsäureanhydrid 124, 125.
Salvarsan 136.
Salzbildung 49, 50, 52.
— u. Ionenlehre 55.
Salze 50.
—, Dissoziationsgrad d. 57.
Salzsäure 102.
Samarium 196.
Sand 145, 146.
Saphir 191, 193.
Sauerstoff 104—106.
Scandium 196.
Scheeles Grün 184.
Schiefer 145.
Schießpulver 165.
Schilddrüse, Jod i. 100.
Schmelzpunkt 82.
Schmelzwärme 74.
Schmiedeeisen 199.
Schneckenpurpur, Brom i. 99.
Schnellot 215.
Schwämme, Kieselsäure i. 147.
Schwefel 109—111.
—, Chlorverbindungen 111.
—, Oxyde 111—113.
—, Phosphorverbindungen 133.
—, Stangen- 110.
Schwefelbakterien 110.
Schwefelblume 110.
Schwefeleisen 201, 202.
Schwefelkies 202.
Schwefelkohlenstoff 142.
Schwefelleber 166.
Schwefelmilch 110, 166.
Schwefelsäure 112, 114.
—, rauchende 116.
Schwefeldioxyd 112.
Schwefeltrioxyd 112, 113.
Schwefelwasserstoff 111.
Schweflige Säure 112, 113.
Schweißung 192.
Schweizers Reagens 183.
Schwerspat 173.
Selen 117.
Semipermeable Membran 62.
Serpentin 176.
Siedepunkt 82.
Silber 184.
—, Darstellungsmethoden 185.
Silberblick 185.
Silberglanz 184, 187.
Silberverbindungen 186, 187.
Silicium 145.
Siliciumverbindungen 145, 146.
Siliciumwasserstoff 145.
Silikate 148.
Smalte 204.
Smaragd 174.
Smirgel 193.
Soda 159.
Sodafabrikation 160—162.
Solquellen 158.
Solvay-Prozeß 160.
Spateisenstein 198, 201.
Speckstein 176.
Speiskobalt 204.
Spektralanalyse 226.
Spezifische Wärme 67, 70.
Spiegeleisen 199.
Spinell 193.
Stahl 199, 200.
Stalaktiten 171.
Stangenschwefel 110.
Stanniol 212.
Stanniverbindungen 212.
Stannoverbindungen 212.
Stannum 211.

Staßfurter Abraumsalze, Brom in 99.
Staßfurter Salz 202.
Status nascendi 47.
Steinkohle 139.
Steinkohlenteer 142.
Steinsalz 157, 158.
—, Jod im 100.
Stibium 136.
Stickoxyd 124.
Stickoxydul 124.
Stickstoff 118.
Stickstoffdioxyd 124, 125.
Stickstoffpentoxyd 124.
Stickstoffsesquioxyd 124.
Stickstoffwasserstoffsäure121,123.
Straß 172.
Streupulver 176.
Strontianit 172.
Strontium 172.
Strontiumnitrat 173.
Strontiumsulfat 172.
Strukturformeln 33.
Sublimat 179.
Sublimierung 83.
Substitution 49, 51, 94.
Sulfarsensäure 136.
Sulfarsenige Säure 136.
Sulfate 114.
Sulfite 113.
Sulfosäuren 136.
Sulfur praecipitatum 166.
Sulfurylchlorid 113.
Superphosphat 170.
Suspension 148.
Sylvin 163.
Symbole 16, 23.
Sympathetische Tinte 204.
Synthese 15.

Talk 176.
Tantal 138.
Teer 142.
Tellur 117.
Temperatur, kritische 82.
Temperaturgefälle 6.
Terbium 196.
Tetraborsäure 152.
Tetragonale Kristalle 84.
Tetrathionsäure 112.
Thallium 195.
Thermit 192.
Thermochemie 64.
Thionylchlorid 113.
Thioschwefelsäure 112, 116.
Thomasprozeß 200.
Thomasschlacke 170, 200.
Thorium 149, 196, 224, 225.
Thulium 196.
Thyreoglobulin, Jod im 100.
Tierkohle 139.
Tinte, sympathetische 204.
Titan 148.
Titanglas 149.
Tombak 183.
Ton 145, 191.
Tonerde 192.
Torf 139.
Traß 169.
Triphyllin 157.
Trinatriumphosphat 132.
Trithionsäure 112.
Trockenplatten 188.
Trommersche Zuckerprobe 183.
Trona 159.
Turnbulls Blau 203.
Tyndallsches Phänomen 186.

Überchlorsäure 104.
Überchlorsaures Kalium 164.
Übermangansaures Kali 206.
Überschwefelsäure 112.
Ultramarin 195.
Unterchlorige Säure 104.
Unterchlorigsaures Calcium 169.
Unterchlorigsaures Kali 164.
Unterphosphorige Säure 132.
Uran 210.
Uranglas 210.
Uranpecherz 210.
Uransalze 210.
Uranyl 210.

Valenz 32, 33.
Vanadin 138.

Varec 159.
—, Jod im 100.
Verbindung, chemische 14.
Verbindungsgewichte der Elemente 17.
Verbrennung 66, 143.
Verbrennungswärme 66.
Verdampfungswärme 74.
Vergoldung 190.
Vernickelung 203.
Verkupferung 184.
Versilberung 187.
Verwitterung 155.
Viehsalz 202.
Vitriol-Öl 116.
Vulkanisieren 142.

Wärme, spezifische 67.
—, Joulesche 5.
—, Verbrennungs- 66.
—, Verdampfungs- 74.
Wärmeenergie, Natur der 7.
Wärmetheorem, Nernstsches 37.
Wärmetheorie 3, 5.
Wärmetönung 5, 36, 38, 65.
— und Affinität 67.
— bei chemischer Reaktion 44, 73.
— und elektrische Energie 75.
— und Temperatur 69.
Wärmeumsetzung 44.
Wasser, Fluß- und Quell- 108.
—, Härte des 108, 171.
—, Ionenkonzentration 61.
—, Mineral- 108.
—, weiches 108.
Wassergas 140.
Wasserglas 166.
Wasserstoff 26, 94—96.
Wasserstoffsuperoxyd 109.
Weinstein 162.
Weißblech 212.
Weißbleierz 213, 216.
Wertigkeit 32, 33.
Widerstand, chemischer 45.
Wismut 217.
Wismutglanz 217.
Wismutocker 218.
Wismutverbindungen 218.
Wolfram 209.
Wolframbronze 182.
Wolframfäden 210.
Wolframit 209.
Wolframsäureanhydrid 210.
Wolframstahl 210.
Woodsches Metall 217.

Xenon 121.

Ytterbium 196.
Yttrium 196.

Zahnschmelz 169.
Zement 169.
Zink 176.
Zinkblende 176.
Zinkcarbonat 176.
Zinkchlorid 177.
Zinkoxyd 176.
Zinksulfat 177.
Zinksulfid 176.
Zinkvitriol 177.
Zinkweiß 176.
Zinn 211.
Zinngeschrei 211.
Zinnlegierungen 212.
Zinnober 177, 180.
Zinnoxyd 213.
Zinnpest 212.
Zinnsäure 213.
Zinnstein 211, 213.
Zinnsulfid 213.
Zirkon 149, 196.
Zirkonerde 149.
Zirkonlicht 149.
Zündhölzer 128.
Zustandsgleichung d. Gase 20.
Zweifach-Schwefeleisen 212.

WELLCOME LIBRARY

Leitfaden der geburtshilfl.-gynäkologischen Untersuchung

von

Prof. Dr. **Karl Baisch,**

Oberarzt an der Königl. Universitäts-Frauenklinik in München.

Zweite, neu bearbeitete Auflage.

Mit 97 teils farbigen Abbildungen.

Geb. M. 5.40.

Dieses Lehrbuch ist aller Beachtung wert, nicht nur von seiten Studierender, sondern und vielleicht vor allem von seiten älterer Praktiker, die gern eine Auffrischung der veralteten Untersuchungsmethoden erleben möchten. **(Med. Klinik.)**

Einführung in die Psychiatrie.

Mit besonderer Berücksichtigung der

Differentialdiagnose der einzelnen Geisteskrankheiten

von

Dr. **Th. Becker.**

Vierte, neu bearbeitete Auflage.

Geb. M. 4.—.

Das *treffliche* Büchlein, auf das wir bei seinem ersten Erscheinen empfehlend hinweisen konnten, hat sich das Bürgerrecht in der didaktischen Literatur erworben. Für den Anfänger gibt es kaum *etwas Besseres,* es ist *kurz* und *doch gehaltvoll,* es bereitet auf das wissenschaftliche Erfassen der Psychiatrie vor und macht mit der praktischen Handhabung derselben vertraut . . . **(Deutsche Medizinal-Zeitung.)**

Einführung in die Neurologie.

von

Dr. **Th. Becker.**

Geb. M. 4.—.

Das Büchlein hält, was es verspricht, und führt in klarer, übersichtlicher Weise in das schwierige Spezialgebiet ein. Sehr wertvoll für den Praktiker ist z. B. die geschickte Zusammenstellung sämtlicher Reflexe und ihrer symptomatischen Bedeutung. **(Medizinische Klinik.)**

Kompendium der Kinderheilkunde

von

San.-Rat Dr. **Paul Berwald,**
Dirig. Arzt am Anna-Kinder-Hospital,
Schwerin i. M.

Geb. M. 6.—.

Der in knapper Form zusammengedrängte reiche Inhalt gibt ein klares Bild von dem heutigen Stande der Kinderheilkunde. Das Buch sei allen Kollegen aufs wärmste empfohlen. **(Mecklenburgisches Korrespondenzblatt.)**

Diagnostik u. Therapie der Magenkrankheiten

von

Prof. Dr. **I. Boas,**
Spezialarzt für Magen- und Darmkrankheiten in Berlin.

Sechste, gänzlich neu bearbeitete Auflage.

Mit 62 Abbildungen und 6 farbigen Tafeln.

Geb. M. 17.—.

Da die erste Auflage 1893 herauskam, so kann man wohl von einem immensen Erfolge des Buches sprechen . . . . Die übrigen Vorzüge des Werkes sind so bekannt, daß es Eulen nach Athen tragen hieße, wollte man noch viele Worte darüber äußern. **(Excerpta medica.)**

Kompendium der physikalischen Therapie

von

Dr. **B. Buxbaum,**
Polikl. Assistent d. Hofr. Prof. Dr. W. Winternitz u. ord. Arzt d. Fango- und Wasserheilanstalt in Wien,
mit Beiträgen von Dr. **L. Herzl** und Dr. **F. Winkler.**

Mit 73 Abbildungen.

M. 8.—, geb. M. 9.—.

Dieses Werk des rühmlichst bekannten Verfassers bietet dem ärztlichen Publikum ein Lehrbuch der physikalischen Heilmethoden, in dem Technik, allgemeine Wirkungsweise und spezielle Medikationen in scharf umschriebener Form klar abgehandelt worden sind. . . . . Auch dieses Buch wird bald große Verbreitung finden und dazu beitragen, die physikalischen Heilmethoden zum Allgemeingut der Ärzte zu machen.
(Monatsschrift für orthopäd. Chirurgie.)

Lehrbuch der Hydrotherapie

von

Dr. **B. Buxbaum,**

Polikl. Assistent d. Hofr. Prof. Dr. W. Winternitz u. ord. Arzt d. Fango- u. Wasserheilanstalt Wien.

Mit einem Vorwort von Hofrat Prof. Dr. W. Winternitz.

Zweite, vermehrte Auflage.

Mit 34 Abbildungen und 24 Tabellen.

M. 8.—, geb. M. 9.—.

Innerhalb zweier Jahre hat sich die Notwendigkeit einer Neuauflage des Buxbaumschen Lehrbuchs ergeben, und in textlich wie illustrativ vervollkommneter Form liegt das Werk vor uns. . . . Unter den modernen Lehrbüchern der Hydrotherapie darf es als eins der ersten und besten genannt werden. **(Deutsche Ärzte-Zeitung.)**

Die Methoden der Immunodiagnostik und Immunotherapie

und ihre praktische Verwertung

von

Prof. Dr. **Julius Citron,**

Assistent an der II. medizinischen Universitäts-Klinik zu Berlin.

Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage.

Mit 30 Textabbildungen, 2 farbigen Tafeln und 8 Kurven.

Geb. M. 8.—.

. . . Das Buch kann nur auf das wärmste empfohlen werden und wird sich zweifelsohne in Bälde den verdienten großen Leserkreis erwerben. **(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)**

Leitfaden für den geburtshilflichen Operationskurs

von

Geh.-Rat Prof. Dr. **A. Döderlein,**

München.

Zehnte Auflage.

Mit 167 zum Teil farbigen Abbildungen.

Geb. M. 4.—.

. . . . So ist in der Tat dieses Buch *ein unentbehrliches Hilfsmittel des Unterrichts* und *ein trefflicher Ratgeber für den praktischen Arzt geworden* . . . . **(Zentralblatt für Gynäkologie.)**

Taschenbuch der klinischen Hämatologie

von

Dr. **von Domarus,**

ehem. Assistent an der II. medizinischen Klinik in München.

Mit einer farbigen Doppeltafel und einem Anhang:

Röntgenbehandlung bei Erkrankungen des Blutes und der blutbereitenden Organe von Prof. H. Rieder.

Geb. M. 4.—.

In diesem Büchlein wird in Kürze die gesamte Hämatologie abgehandelt. Der Verfasser hat vollauf den beabsichtigten Zweck erreicht, *Studierenden und Arzt in elementarer und doch für die hauptsächlichsten* klinischen Untersuchungen in hinreichender Weise in die Grundbegriffe der Hämatologie einzuführen. **(Klinisch-therapeutische Wochenschrift.)**

Medizinische Diagnostik

zur bakteriologischen, chemischen und mikroskopischen Untersuchung menschlicher Sekrete und Exkrete.

Ein Leitfaden für Studierende und Ärzte

von

Dr. med. **C. S. Engel,**

Laboratoriumsleiter in Berlin.

Mit 156 Textfiguren.

Geb. M. 8.—.

Das Buch gibt eine sehr gute, elegant geschriebene Darstellung der bakteriologischen, serologischen, mikroskopischen und chemischen Untersuchungsmethoden. Die Schilderung der Technik verrät überall den erfahrenen Laboratoriumspraktiker, der die Fehlerquellen kennt und alle Kunstgriffe anzuwenden versteht . . . **(Deutsche Medizin. Wochenschrift.)**

Die Leberkrankheiten.

Für Studierende und Ärzte

bearbeitet von

Dr. **C. A. Ewald,**

Geh. Med.-Rat,

Professor ord. hon. an der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität und dirig. Arzt der inneren Abteilung am Augusta-Hospital in Berlin.

Mit 37 Textabbildungen und 7 Tafeln in Vierfarbendruck.

10 Mark, gebunden 11 Mark.

Dieses Buch nimmt eine besondere Stellung ein; es ist ein lebendiges Buch, aus eigener großer Erfahrung heraus geschrieben. Ich kann seine Lektüre allen Ärzten dringend empfehlen. **(Berliner klin. Wochenschrift.)**

Grundriß der gerichtlichen Medizin

(einschl. Unfall- und Invalidenversicherung)

für Ärzte und Juristen

mit besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Entscheidungen des Reichsgerichts und des Reichsversicherungsamtes

von

Geh. Med.-Rat Dr. **R. Gottschalk,**

Kreisarzt in Rathenow.

Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage.

Geb. M. 6.50.

Der Grundriß bringt in gedrängter Form das Wissenswerte der gerichtlichen Medizin. Trotz seiner Kürze ist er jedoch so erschöpfend, daß er nicht nur für den *Studierenden zur Staatsprüfung*, sondern sogar für das *Kreisarztexamen* ausreicht.

Hämatologie des praktischen Arztes

Eine Anleitung zur diagnostischen und therapeutischen Verwertung der Blutuntersuchungen in der ärztlichen Praxis

von

Prof. Dr. **E. Grawitz,** Berlin.

Mit 13 Abbildungen und 6 farbigen Tafeln.

Geb. M. 6.80.

. . . Wir machen uns keiner Übertreibung schuldig, wenn wir das vorliegende Buch als das *geeignetste Werk* über Hämatologie für den *praktischen Arzt* bezeichnen. **(Klin.-therapeut. Wochenschrift.)**

Einführung in das Studium der Bakteriologie.

Mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Technik

von

Prof. Dr. **Carl Günther,**

Geh. Med.-Rat in Berlin.

Mit 93 Photogrammen.

Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage.

M. 13.—, Halbfrz. geb. M. 15.80.

Seit dem ersten Erscheinen des Güntherschen Lehrbuches sind nur acht Jahre verflossen, und schon erscheint es in sechster Auflage, ein redender Beweis dafür, daß es in vollem Maße den Ansprüchen gerecht geworden ist, die an ein Lehrbuch der Bakteriologie und der bakteriologischen Technik für Ärzte und Studierende zu stellen sind . . .

(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)

Grundriß der Physik für Mediziner

von

Oberstabsarzt Dr. med. **W. Guttmann**, Berlin.

Mit 152 Abbildungen.

Zehnte bis zwölfte Auflage.

Geb. M. 3.80.

Dies kleine Physikbuch gibt in knappester Form alles, was der Mediziner aus der Physik wissen muß. Es eignet sich besonders zur Vorbereitung für das *Physikum* und kann für diesen Zweck den geplagten Kandidaten viel Zeit ersparen . . . Es hält mehr, als es verspricht, und ist inhaltreicher, als nach seinem Umfange zu urteilen . . .

(Ärztlicher Praktiker.)

Elektrizitätslehre für Mediziner.

Einführung in die physikalischen Grundlagen der Elektrodiagnostik, Elektrotherapie und Röntgenwissenschaft

von

Oberstabsarzt Dr. med. **W. Guttmann**, Berlin.

Mit 263 Abbildungen und 2 Tafeln.

M. 4.80, geb. M. 5.80.

Infolge der großen Bedeutung, welche die Elektrizität speziell auf dem Gebiete der Medizin erlangt hat, wird sich *jeder Arzt und Studierende mit ihren wichtigsten Gesetzen und Anwendungsformen vertraut machen müssen.*

Lehrbuch der Haut- u. Geschlechtskrankheiten

von

Prof. Dr. **Max Joseph**, Berlin.

I. Teil: **Hautkrankheiten.** 82 Abbildungen und 5 farbige Tafeln nebst Anhang von 252 Rezepten. 7. Auflage. M. 7.—, geb. M. 8.—.

II. Teil: **Geschlechtskrankheiten.** 65 Abbild., 1 schwarze u. 3 farbige Tafeln nebst Anhang v. 99 Rezepten. 6. Auflage. M. 7.20, geb. M. 8.20.

Die rasche Folge der Neuauflagen des ausgezeichneten Lehrbuches liefert einen Beweis, daß der Autor mit seiner Darstellung die Ansprüche der Studierenden und praktischen Ärzte auf das glücklichste erkannt und mit seltenem Geschicke befriedigt hat. (Pester Mediz.-Chirurg. Presse.)

KOMPENDIUM
der Entwicklungsgeschichte des Menschen

Mit Berücksichtigung der Wirbeltiere

von

Prof. Dr. **L. Michaelis,**

Privatdozent a. d. Univ. Berlin.

Mit 50 Abbildungen und 2 Tafeln.

Sechste Auflage.

Geb. M. 4.—.

Das Kompendium enthält in nuce alles Wissenswerte aus dieser täglich mehr in den Vordergrund tretenden Disziplin und steht, was man bekanntlich den Kompendien oft nicht nachsagen kann, auf ganz modernem wissenschaftlichen Standpunkt . . . **(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)**

Chemische Methodik

für Ärzte

von

Prof. Dr. phil. et med. **Carl Oppenheimer,**

Berlin.

Zweite Auflage bearbeitet von Dr. **W. Glikin,** Berlin.

Geb. M. 2.40.

Eine Anleitung zum praktischen Arbeiten für den Arzt, der ohne spezielle chemische Ausbildung klinisch-chemische Untersuchungen auszuführen hat. Die neue Auflage ist revidiert, und ältere Methoden sind durch neue ersetzt worden.

Lehrbuch der allgemeinen Pathologie
und allgemeinen pathologischen Anatomie

von

Prof. Dr. **R. Oestreich,**

Privatdozent und Prosektor des Königin-Augusta-Hospitals in Berlin.

Mit 44 Abbildungen und 11 Tafeln in Dreifarbendruck.

M. 13.—, geb. M. 14.20.

. . . Alles in allem ist das Oestreichsche Lehrbuch nicht nur dem *Studierenden*, der in die pathologische Anatomie eingeführt werden soll, sondern auch dem Praktiker, der sich über die modernen Anschauungen auf diesem ihm in der Praxis gewöhnlich wieder sich entfremdenden Gebiete zuverlässig orientieren will, *aufs wärmste* zu empfehlen. — Die äußere Ausstattung des Buches ist mustergültig. **(Allgem. mediz. Zentral-Zeitung.)**

Lehrbuch der allgemeinen Physiologie.

Eine Einführung
in das Studium der Naturwissenschaft und der Medizin
von
Geh. Hofrat Prof. Dr. **J. Rosenthal.**
Mit 137 Abbildungen.
M. 14.50, geb. M. 16.50.

Als Ganzes betrachtet ist das Buch eine bedeutsame und originelle Leistung, die gewiß nicht nur dem angehenden Naturforscher eine sichere Grundlage für seine weitere Ausbildung, sondern auch dem fertigen Forscher mannigfache Anregung bieten wird. Die Ausstattung des Werkes ist eine sehr sorgfältige. **(Zentralblatt für Physiologie.)**

Vorlesungen über Wirkung und Anwendung der
Unorganischen Arzneistoffe

für Ärzte und Studierende
von
Prof. Dr. **Hugo Schulz,**
Geheimer Medizinalrat in Greifswald.
M. 8.—, geb. M. 9.—.

Nicht nur Studierende, sondern gerade auch Ärzte können viel aus diesem Buche lernen, das auf das angelegentlichste empfohlen zu werden verdient. **(Fortschr. d. Medizin.)**

Anatomische Tabellen
für Präparierübungen und Repetitionen

von
Dr. med. **C. Walter.**

Heft I. (Bänder, Muskeln, Schleimbeutel und Schleimscheiden, Kanäle und Öffnungen usw.) **Geb. M. 3.—.**

Heft II. (Arterien und Nerven.) **Geb. M. 3.40.**

Diese anatomischen Tabellen sollen in erster Linie den Studierenden beim Arbeiten auf dem Präpariersaale zur bequemen und raschen Orientierung dienen. Außerdem dürfen sie sich auch, wie das Vorwort richtig bemerkt, für häusliche Repetitionen nützlich erweisen . . . . *Das Studium der Anatomie sowie schnelle Orientierung für den Arzt werden durch solche Zusammenstellungen natürlich sehr erleichtert.* **(Deutsche Medizinische Wochenschrift.)**

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Rauber's Lehrbuch

der

Anatomie des Menschen

bearbeitet von

Prof. Dr. **Fr. Kopsch,**
I. Assistent am Anatomischen Institut zu Berlin.

Neu ausgestattete Ausgabe

Neunte und zehnte Auflage.

Abt. 1. **Allgemeiner Teil.** X. Aufl. 238 teils farbige Abbildungen. Gebunden M. 6.—.

„ 2. **Knochen, Bänder.** X. Aufl. 439 teils farbige Abbildungen. Gebunden M. 9.50.

„ 3. **Muskeln, Gefäße.** X. Aufl. 414 teils farbige Abbildungen. Gebunden M. 15.—.

„ 4. **Eingeweide.** IX. Aufl. 471 teils farbige Abbildungen. Gebunden M. 12.50.

„ 5. **Nervensystem.** IX. Aufl. 427 teils farbige Abbildungen. Gebunden M. 13.—.

„ 6. **Sinnesorgane, Generalregister.** IX. Aufl. 257 teils farbige Abbild. Gebunden M. 8.—.

Das **altberühmte Werk** bietet mit seiner von keinem anderen Lehrbuch erreichten **reichhaltigen illustrativen Ausgestaltung** das **Vollkommenste**, was die moderne Technik schafft. Durch **Vergrößerung des Formates** war es möglich, die Abbildungen so groß herzustellen, wie sie keiner der neueren Atlanten bringt.

Die neue Auflage macht daher die Anschaffung eines Atlas überflüssig, vereinigt also in sich die Vorzüge eines Lehrbuchs und eines Atlas.

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Deutsche Medizinische Wochenschrift.

Begründet von Dr. Paul Börner.

Redakteur: Geh. San.-Rat Prof. Dr. Julius Schwalbe.

Vierteljährlich 6 Mark

Die Deutsche Medizinische Wochenschrift hat sich während ihres 39jährigen Bestehens zu einem der angesehensten und verbreitetsten Fachblätter des In- und Auslandes entwickelt. Ihren Ruf verdankt sie in erster Linie ihren gediegenen **Originalaufsätzen.** In bedeutungsvollen Fragen hat sie durch ihre bahnbrechenden Arbeiten die Führung innegehabt. Zu ihren Mitarbeitern zählt die D. M. W. die hervorragendsten Ärzte des In- und Auslandes.

Die Fortbildung des praktischen Arztes im Interesse seiner Berufstätigkeit zu fördern, betrachtet die D. M. W. als eine ihrer Hauptaufgaben; ihr dienen u. a. auch die von Autoritäten verfaßten

Vorträge über praktische Therapie,

die in lehrbuchmäßiger Darstellung die verschiedensten Themata aus dem Arbeitsgebiet des praktischen Arztes kurz und präzis abhandeln und sich des größten Beifalls in den Kreisen der Ärzte erfreuen. Die D. M. W. beschränkt ihre Mitarbeiter nicht auf die Kreise der Akademiker und Krankenhausleiter; sie öffnet auch den Mitteilungen der Praktiker aus der Praxis bereitwillig ihre Spalten.

Die **Originalarbeiten** werden ergänzt durch reichhaltige und zweckmäßigst angeordnete **Literaturauszüge.** Sofort nach Erscheinen werden etwa 80 Zeitschriften, Archive usw. referiert. Außerdem wird durch **Sammelreferate** die Literatur über aktuelle Themata, insbesondere aus dem Gebiete der Therapie, zusammengefaßt und so dem Leser ein vollständiges Bild von dem derzeitigen Stand der Forschung dargeboten. **Die D. M. W. hat unter allen Wochenschriften die umfangreichste Literaturübersicht.**

In den **Vereinsberichten** gelangen die offiziellen Berichte, sowie Originalberichte zahlreicher Vereine des In- und Auslandes zum Abdruck.

Eine sorgfältige Pflege wird den **Standesangelegenheiten,** der **Hygiene,** den **Tropenkrankheiten,** dem **Militärsanitätswesen,** den Fortschritten auf dem Gebiete des deutschen Medizinalwesens sowie der sozialen Medizin zuteil. Wichtige Urteile aus dem Gebiete der **ärztlichen Rechtspraxis,** die neuesten **technischen Erfindungen,** Neuerungen auf dem Gebiete der **Krankenpflege,** Prüfungsresultate der neuesten **Arzneimittel** werden von hervorragenden Fachmännern in zusammenfassenden Übersichtsartikeln berichtet.

Neue Gesetze, behördliche Erlasse, ärztliche Personalnotizen aus den deutschen Staaten werden nach **amtlichen** Mitteilungen veröffentlicht.

Zur Unterhaltung des Lesers dienen die fast in jeder Nummer erscheinenden **Feuilletonartikel,** sowie ständige auswärtige Korrespondenzen über das internationale medizinische Leben sowie Aufsätze aus der Geschichte der Medizin usw.

Eine reiche illustrative Ausschmückung stellen — abgesehen von den wissenschaftlichen Abbildungen — die im Text reproduzierten **Porträts hervorragender Ärzte der Neuzeit** und namentlich die wertvollen

Bilder aus der Geschichte der Medizin

zum Teil farbig, in Form von **Kunstbeilagen** dar. Die Abonnenten gelangen so allmählich in den Besitz einer **Sammlung von medizinisch-historischen Bildern. Geschmackvolle Sammelmappe** für 100 Beilagen kostet M. 1.50.

Probenummern gratis und franko.

(Studenten-Abonnement 3 Mark vierteljährlich)

Medizinischer Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Lehrbuch der Organotherapie

Neu!

mit Berücksichtigung ihrer anatomischen und physiologischen Grundlagen.

Unter Mitwirkung von

K. Basch (Prag), **G. Bayer** (Innsbruck), **L. Borchardt** (Königsberg), **R. Ehrmann** (Berlin), **A. Foges** (Wien), **M. Höfler** (Bad Tölz), **A. Kohn** (Prag), **F. Pineles** (Wien), **J. Wagner von Jauregg** (Wien)

herausgegeben von

Hofrat Prof. **J. Wagner von Jauregg**, Wien
und Privatdozent **G. Bayer**, Prag.

Mit 82 Textabbildungen. **M. 13.—, gebunden M. 14.—.**

Im Frühjahr 1914 erscheint:

Grundriß der gesamten
Röntgendiagnostik
innerer Krankheiten

für Ärzte und Studierende

von

Dr. **Fritz Munk**,
I. Assistent an der Charité in Berlin.

Mit etwa 150 Abbildungen.